

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2005-085956

(43)Date of publication of application : 31.03.2005

(51)Int.Cl.

H01L 21/205

C23C 16/44

H01L 21/3065

(21)Application number : 2003-315827

(71)Applicant : MITSUBISHI HEAVY IND LTD

(22)Date of filing : 08.09.2003

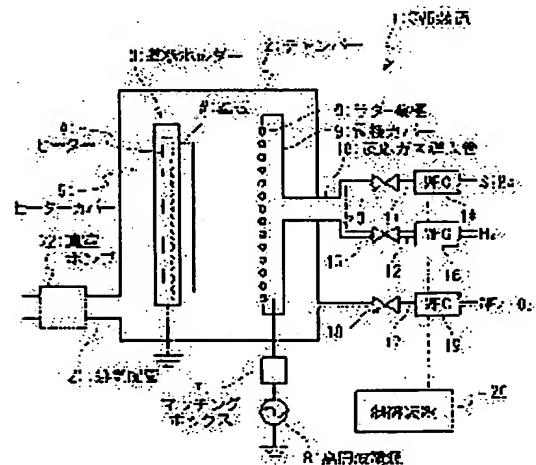
(72)Inventor : TAKANO GIYOUUMI  
TSUCHIYAMA YOSHIHIKO  
YAMASHITA AKIHIRO  
SASAGAWA EISHIRO  
UENO MOICHI

## (54) CLEANING METHOD AND CVD APPARATUS

### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To effectively prevent deposition of ammonium fluorosilicate in a process of cleaning a vacuum system which forms a film, after forming the film containing silicon which includes a large amount of hydrogen.

SOLUTION: A cleaning method comprises the steps of introducing nitrogen fluoride gas to the vacuum systems (2, 21, 22), in which a hydrogen-containing film containing hydrogen atoms and silicon is formed, introducing an oxygen-containing gas containing oxygen atoms to the vacuum systems (2, 21, 22), and cleaning the vacuum systems (2, 21, 22) with the use of the nitrogen fluoride gas and the oxygen-containing gas.



rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

\* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1]

The nitrogen fluoride gas installation step which introduces nitrogen fluoride gas into the vacuum system by which the hydrogen content silicone film containing a hydrogen atom and silicon is formed in the interior,

The oxygen content gas installation step which introduces the oxygen content gas which contains an oxygen atom in said vacuum system,

The cleaning step which cleans said vacuum system using said nitrogen fluoride gas and said oxygen content gas

It had \*\*.

The cleaning approach.

[Claim 2]

In the cleaning approach according to claim 1,

Said vacuum system contains the chamber by which said hydrogen content silicone film is formed by the substrate in the interior,

Said oxygen content gas and said nitrogen fluoride gas are introduced into said chamber.

The cleaning approach.

[Claim 3]

In the cleaning approach according to claim 2,

It is introduced into said chamber through piping with another said nitrogen fluoride gas and said oxygen content gas.

The cleaning approach.

[Claim 4]

In the cleaning approach according to claim 2,

Said a part of oxygen content gas and said nitrogen fluoride gas are introduced into said chamber through the 1st piping, and the remainder of said oxygen content gas is introduced into said chamber through the 2nd piping.

The cleaning approach.

[Claim 5]

In the cleaning approach according to claim 1,

Said oxygen content gas contains oxygen gas.

The cleaning approach.

[Claim 6]

In the cleaning approach according to claim 1,

CVD (Chemical Vapor Deposition) for which membrane formation of said hydrogen content silicone film uses hydrogenation silicon gas as material gas -- it carries out by law -- having

Said oxygen content gas contains the oxygen compound gas formed with the compound of elements other than oxygen, and oxygen,

Said oxygen compound gas does not react with said hydrogenation silicon gas,

The cleaning approach.

[Claim 7]

In the cleaning approach according to claim 6,

Said oxygen content gas contains the gas of 1 chosen from among nitrogen oxide gas and carbon monoxide gas.

The cleaning approach.

[Claim 8]

In the cleaning approach according to claim 1,

Said oxygen content gas contains ozone.

The cleaning approach.

[Claim 9]

In the cleaning approach according to claim 1,

It has further the rare-gas installation step which introduces rare gas into said chamber,

Said cleaning step contains the step which generates the plasma in said chamber where said nitrogen fluoride gas, said oxygen content gas, and said rare gas are introduced into said chamber.

The cleaning approach.

[Claim 10]

In the cleaning approach according to claim 1,

While said cleaning step is performed, said nitrogen fluoride gas installation step and said oxygen content gas installation step are performed by turns.

The cleaning approach.

[Claim 11]

In the cleaning approach according to claim 1,

The ratio R1 to the nitrogen fluoride quantity of gas flow by which said nitrogen fluoride gas of the oxygen content quantity of gas flow by which said oxygen content gas in the 1st period immediately after initiation of said cleaning step is supplied to said vacuum system is supplied to said vacuum system is larger than the ratio R2 to said nitrogen fluoride quantity of gas flow of said oxygen content quantity of gas flow in the 2nd period following said 1st period.

The cleaning approach.

[Claim 12]

In the cleaning approach according to claim 11,

The ratio R3 to said nitrogen fluoride quantity of gas flow of said oxygen content quantity of gas flow in the 3rd period until said cleaning step is completed after termination of said 2nd period is larger than said ratio R2.

The cleaning approach.

[Claim 13]

In the cleaning approach according to claim 2,

Furthermore, the step which measures the internal-surface temperature which is the temperature of the internal surface of said chamber while said cleaning step is performed,

The step which controls the oxygen content quantity of gas flow which answers said internal-surface temperature, and by which said oxygen content gas is supplied to said vacuum system, and the nitrogen fluoride quantity of gas flow by which said nitrogen fluoride gas is supplied to said vacuum system

It had \*\*.

The cleaning approach.

[Claim 14]

In the cleaning approach according to claim 2,

Furthermore, the step which measures the exhaust-gas temperature which is the temperature of the exhaust gas discharged from said chamber while said cleaning step is performed,

The step which controls the oxygen content quantity of gas flow which answers said exhaust-gas temperature, and by which said oxygen content gas is supplied to said vacuum system, and the nitrogen fluoride quantity of gas flow by which said nitrogen fluoride gas is supplied to said vacuum system

It had \*\*.

The cleaning approach.

[Claim 15]

In the cleaning approach according to claim 2,

Furthermore, the step which measures the concentration of the ammonia contained in the exhaust gas

discharged from said chamber while said cleaning step is performed,  
The step which controls the oxygen content quantity of gas flow which answers said concentration, and by  
which said oxygen content gas is supplied to said vacuum system, and the nitrogen fluoride quantity of gas  
flow by which said nitrogen fluoride gas is supplied to said vacuum system  
It had \*\*.

The cleaning approach.

[Claim 16]

In the cleaning approach according to claim 1,

Said vacuum system,

The chamber by which said hydrogen content silicone film is formed by the substrate in the interior,

The exhaust pipe arrangement connected to said chamber,

The vacuum pump which exhausts said chamber through said exhaust pipe arrangement

\*\* is included,

It is introduced into said chamber with said nitrogen fluoride gas,

Said oxygen gas is introduced into one side of said exhaust pipe arrangements and said vacuum pumps.

The cleaning approach.

[Claim 17]

Chamber,

The substrate electrode holder which is prepared into said chamber and holds a substrate,

The hydrogenation silicon gas supply system which introduces hydrogenation silicon gas into said chamber,

The nitrogen fluoride gas supply system which introduces nitrogen fluoride gas into said chamber,

The oxygen content gas supply system which introduces the oxygen content gas which contains an oxygen atom in said chamber,

The plasma generator which makes said chamber generate the plasma

It has \*\*,

Said plasma generator and said hydrogenation silicon gas supply system form the hydrogen content silicone film which generates the plasma where said hydrogenation silicon gas is introduced into said chamber, and contains hydrogen and silicon to said substrate,

Said plasma generator and said nitrogen fluoride gas supply system, and said oxygen content gas supply system clean the interior of said chamber using said nitrogen fluoride gas and said oxygen content gas.

CVD system.

[Claim 18]

In a CVD system according to claim 17,

Furthermore, it has the thermo sensor which measures the internal-surface temperature which is the temperature of the internal surface of said chamber,

Said nitrogen fluoride gas supply system contains the nitrogen fluoride quantity-of-gas-flow controller which adjusts the flow rate of said nitrogen fluoride gas,

Said oxygen content gas supply system contains the oxygen content gas-control machine which adjusts the flow rate of said oxygen content gas,

While the interior of said chamber is cleaned, said nitrogen fluoride quantity-of-gas-flow controller and said oxygen content gas-control machine answer said internal-surface temperature, and adjust the flow rate of said nitrogen fluoride gas, and the flow rate of said oxygen content gas, respectively.

CVD system.

[Claim 19]

In a CVD system according to claim 17,

Furthermore, it has the thermo sensor which measures the exhaust-gas temperature which is the temperature of the exhaust gas discharged from said chamber,

Said nitrogen fluoride gas supply system contains the nitrogen fluoride quantity-of-gas-flow controller which adjusts the flow rate of said nitrogen fluoride gas,

Said oxygen content gas supply system contains the oxygen content gas-control machine which adjusts the flow rate of said oxygen content gas,

While the interior of said chamber is cleaned, said nitrogen fluoride quantity-of-gas-flow controller and said oxygen content gas-control machine answer said exhaust-gas temperature, and adjust the flow rate of said nitrogen fluoride gas, and the flow rate of said oxygen content gas, respectively.

CVD system.

[Claim 20]

In a CVD system according to claim 17,

Furthermore, it has the ammonia concentration sensor which measures the concentration of the ammonia contained in the exhaust gas discharged from said chamber,

Said nitrogen fluoride gas supply system contains the nitrogen fluoride quantity-of-gas-flow controller which adjusts the flow rate of said nitrogen fluoride gas,

Said oxygen content gas supply system contains the oxygen content gas-control machine which adjusts the flow rate of said oxygen content gas,

While the interior of said chamber is cleaned, said nitrogen fluoride quantity-of-gas-flow controller and said oxygen content gas-control machine answer said concentration, and adjust the flow rate of said nitrogen fluoride gas, and the flow rate of said oxygen content gas, respectively.

CVD system.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[Field of the Invention]

[0001]

Especially this invention relates to the technique which cleans the chamber to which membrane formation was performed, after forming a silicone film about the manufacture approach of a semiconductor device, and membrane formation equipment using the material gas containing hydrogenation silicon gas.

[Background of the Invention]

[0002]

A silicone film and a silicon nitride film are often formed by the plasma-CVD method (Chemical Vapor Deposition) which used hydrogenation silicon gas as material gas. For example, formation of the amorphous silicon film using a plasma-CVD method is performed by [ as being the following ]. A silane (SiH4) is introduced into the chamber in which the substrate was laid, and the plasma is generated inside a chamber. A silane is decomposed by generating of the plasma and the amorphous silicon film accumulates on the surface of a substrate according to it.

[0003]

After membrane formation of a silicone film or a silicon nitride film is completed, cleaning which removes the film adhering to un-wanting inside a chamber needs to be performed. Chamber cleaning is important in order to control generating of particle.

[0004]

The technique which cleans the inside of a chamber using fluorocarbon gas and the mixed gas of oxygen has been used most widely as chamber cleaning performed after a silicone film or a silicon nitride film is formed. Silicon is removed when the fluorine and silicon which are contained in fluorocarbon gas react. The carbon of the fluorocarbon gas which remains reacts with oxygen, turns into a carbon dioxide which is a gas, and is discharged. Such a technique is indicated by the patent reference 1.

[0005]

However, cleaning a chamber using nitrogen fluoride is considered by recent years from a viewpoint of environmental protection instead of the fluorocarbon gas which is greenhouse gas. Typically as nitrogen fluoride, 3 nitrogen fluoride (NF3) is used.

[0006]

One technical problem of the chamber cleaning technique which used nitrogen fluoride is the process of cleaning, and is that stable ammonium fluorosilicate (NH4) (2SiF6) may accumulate on the interior of a vacuum system membrane formation is performed. The silicone film formed by the CVD method using hydrogenation silicon gas or the silicon nitride film contains a lot of hydrogen. When cleaning the chamber to which the silicone film or the silicon nitride film adhered using nitrogen fluoride, the silicon which remains in a chamber, the hydrogen which remains to the silicon, and nitrogen fluoride react, and it is easy to generate ammonium fluorosilicate. The ammonium fluorosilicate which is a solid-state in ordinary temperature may be deposited on the interior of the exhaust system exhausted from a chamber and a chamber. Therefore, generation of ammonium fluorosilicate can cause [ of the exhaust system (for example, an exhaust pipe arrangement and a vacuum pump) exhausted from a chamber ] lock out, when it can become the cause of generating of particle. Since this ammonium fluorosilicate is stable, that removal is difficult for it.

[0007]

Since deposited ammonium fluorosilicate is harmful matter, it needs to be processed by insurance. The patent reference 2 is indicating the technique of preparing the re-coagulation trap which carries out a trap to an exhaust system by solidifying ammonium fluorosilicate. The re-coagulation trap currently indicated by the patent reference 2 makes it possible to process ammonium fluorosilicate safely, without suspending a CVD system. However, the technique indicated by the patent reference 2 is not for preventing generating and deposition of ammonium fluorosilicate.

[0008]

Offer of the technique which controls the technique which controls deposition in the interior of the vacuum system of ammonium fluorosilicate, division, and the generating of ammonium fluorosilicate itself is desired.

[Patent reference 1] JP,2001-131752,A

[Patent reference 2] JP,11-200055,A

[Description of the Invention]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]

[0009]

The purpose of this invention is in the process which cleans the vacuum system in which membrane formation was performed to offer the cleaning technique of preventing effectively ammonium fluorosilicate accumulating on a vacuum system, after forming the silicon content film containing a lot of hydrogen.

Other purposes of this invention are in the process which cleans a vacuum system to offer the technique which controls generating of ammonium fluorosilicate effectively, after forming the silicon content film containing a lot of hydrogen.

[Means for Solving the Problem]

[0010]

Below, The means for solving a technical problem is explained using the number and sign used by [Embodiment of the Invention]. These numbers and signs are added in order to clarify correspondence relation between the publication of a [claim], and the publication of [Embodiment of the Invention]. However, don't use the added number and sign for the interpretation of the technical range of invention indicated by the [claim].

[0011]

The cleaning approach by this invention,

The nitrogen fluoride gas installation step which introduces nitrogen fluoride gas into the vacuum system (2, 21, 22) by which the hydrogen content silicone film containing a hydrogen atom and silicon is formed in the interior,

The oxygen content gas installation step which introduces the oxygen content gas which contains an oxygen atom in said vacuum system (2, 21, 22),

The cleaning step which cleans said vacuum system (2, 21, 22) using said nitrogen fluoride gas and said oxygen content gas

It has \*\*.

[0012]

Use of oxygen content gas controls generation of ammonium fluorosilicate effectively according to the following mechanism. The oxygen atom contained in oxygen content gas reacts with the hydrogen atom contained in the affix which adheres to un-wanting inside a vacuum system (2, 21, 22). The reaction of an oxygen atom and a hydrogen atom checks that the nitrogen and hydrogen which are contained in nitrogen fluoride react, and four NH(s) are generated. Since generation of four NH(s) is checked, generation of the ammonium fluorosilicate which constitutes four NH(s) is controlled.

[0013]

Typically, said oxygen content gas and said nitrogen fluoride gas are introduced into said chamber (2) for said vacuum system (2, 21, 22) including the chamber (2) by which said hydrogen content silicone film is formed by the substrate (W) in the interior.

[0014]

It is suitable for said nitrogen fluoride gas and said oxygen content gas to be introduced into said chamber (2) through another piping (17a, 18a).

[0015]

Moreover, said a part of oxygen content gas and said nitrogen fluoride gas are introduced into said

chamber (2) through the 1st piping, and its remainder of said oxygen content gas is suitable also for being introduced into said chamber (2) through the 2nd piping.

[0016]

Typically as said oxygen content gas, oxygen gas is used.

[0017]

CVD (Chemical Vapor Deposition) for which membrane formation of said hydrogen content silicone film uses hydrogenation silicon gas as material gas -- when carried out by law, it is suitable for said oxygen content gas that it is formed with the compound of elements other than oxygen and oxygen, and said hydrogenation silicon gas and the oxygen compound gas which does not react are used. Instead of being the hydrogenation silicon gas used as material gas, and oxygen gas with high reactivity, it is suitable from a viewpoint of improvement in safety that the above hydrogenation silicon gas and the oxygen compound gas which does not react are used. For example, it is suitable as said oxygen content gas that nitrogen oxide gas or carbon monoxide gas is used.

[0018]

In order to control generation of ammonium fluorosilicate more, it is suitable for said oxygen content gas that ozone is included. Reactivity of ozone with the hydrogen atom contained in the silicon content film is high. Therefore, use of ozone controls generation of four NH(s) and controls generation of ammonium fluorosilicate as a result.

[0019]

The cleaning approach concerned, It has further the rare-gas installation step which introduces rare gas into said chamber (2), and it is suitable for said cleaning step that the step which generates the plasma in said chamber (2) where said nitrogen fluoride gas, said oxygen content gas, and said rare gas are introduced into said chamber (2) is included. The oxygen ion generated from said oxygen content gas makes unstable the plasma used for cleaning. Introducing into a chamber (2) the rare gas which easy-izes generation of the plasma controls destabilization of the plasma resulting from oxygen ion effectively.

[0020]

While said cleaning step is performed, it is suitable for said nitrogen fluoride gas installation step and said oxygen content gas installation step to be carried out by turns. Use of oxygen content gas carries out induction of the reaction for which silicon turns into silicon oxide with a slow etch rate, and, thereby, reduces the removal rate of an affix [ \*\*\*\* / un- ]. The fall of the removal rate of an affix can be controlled, said nitrogen fluoride gas installation step and said oxygen content gas installation step controlling generation of ammonium fluorosilicate by being carried out by turns.

[0021]

It can set suitably at the 1st period immediately after initiation of said cleaning step. The oxygen content quantity of gas flow by which said oxygen content gas is supplied to said vacuum system (2, 21, 22), The ratio R1 to the nitrogen fluoride quantity of gas flow by which said nitrogen fluoride gas is supplied to said vacuum system (2, 21, 22) is adjusted so that it may become larger than the ratio R2 to said nitrogen fluoride quantity of gas flow of said oxygen content quantity of gas flow in the 2nd period following said 1st period. In the 1st period immediately after initiation of cleaning, the temperature of a vacuum system (2, 21, 22) is low, and it is easy to generate ammonium fluorosilicate. In order to control generation of ammonium fluorosilicate, in the 1st period, the ratio to the nitrogen fluoride quantity of gas flow of an oxygen content quantity of gas flow is increased. On the other hand, after the temperature of a vacuum system (2, 21, 22) fully rises, it is hard to generate ammonium fluorosilicate. In the 2nd period when it is hard to generate ammonium fluorosilicate, in order to reduce the removal rate of an affix [ \*\*\*\* / un- ], the ratio to the nitrogen fluoride quantity of gas flow of an oxygen content quantity of gas flow decreases. Therefore, the fall of the removal rate of an affix can be controlled, controlling generation of ammonium fluorosilicate by controlling the ratio to the nitrogen fluoride quantity of gas flow of an oxygen content quantity of gas flow as mentioned above.

[0022]

More suitably, after termination of said 2nd period, the ratio R3 to said nitrogen fluoride quantity of gas flow of said oxygen content quantity of gas flow in the 3rd period until said cleaning step is completed is adjusted so that it may become larger than said ratio R2. Just before a cleaning step is completed, in order that an affix may decrease, the amount of the unreacted nitrogen fluoride in a vacuum system (2, 21, 22)

increases. The increment in the unreacted amount of nitrogen fluoride promotes generation of ammonium fluorosilicate. By increasing the ratio to the nitrogen fluoride quantity of gas flow of an oxygen content quantity of gas flow in the 3rd period just before said cleaning step is completed, generation of ammonium fluorosilicate can be controlled effectively.

[0023]

The cleaning approach concerned is ,

The step which measures the internal-surface temperature which is the temperature of the internal surface of said chamber (2) while said cleaning step is performed,

The step which controls the oxygen content quantity of gas flow which answers said internal-surface temperature, and by which said oxygen content gas is supplied to said vacuum system (2, 21, 22), and the nitrogen fluoride quantity of gas flow by which said nitrogen fluoride gas is supplied to said vacuum system (2, 21, 22)

It is suitable to have \*\*. Internal-surface temperature serves as an index of the ease of carrying out of generation of the ammonium fluorosilicate in the interior of a chamber (2). Therefore, control with the oxygen content quantity of gas flow and nitrogen fluoride quantity of gas flow which answered internal-surface temperature makes it possible to control an oxygen content quantity of gas flow and a nitrogen fluoride quantity of gas flow appropriately according to the ease of carrying out of generation of ammonium fluorosilicate.

[0024]

By the same reason, the cleaning approach concerned is ,

The step which measures the exhaust-gas temperature which is the temperature of the exhaust gas discharged from said chamber (2) while said cleaning step is performed,

The step which controls the oxygen content quantity of gas flow which answers said exhaust-gas temperature, and by which said oxygen content gas is supplied to said vacuum system (2, 21, 22), and the nitrogen fluoride quantity of gas flow by which said nitrogen fluoride gas is supplied to said vacuum system (2, 21, 22)

It is suitable to have \*\*. Exhaust-gas temperature serves as an index of the ease of carrying out of generation of the ammonium fluorosilicate in the interior of a chamber (2). Therefore, control with the oxygen content quantity of gas flow and nitrogen fluoride quantity of gas flow which answered exhaust-gas temperature makes it possible to control an oxygen content quantity of gas flow and a nitrogen fluoride quantity of gas flow appropriately according to the ease of carrying out of generation of ammonium fluorosilicate.

[0025]

Moreover, the cleaning approach concerned is ,

The step which measures the concentration of the ammonia contained in the exhaust gas discharged from said chamber (2) while said cleaning step is performed,

The step which controls the oxygen content quantity of gas flow which answers said concentration, and by which said oxygen content gas is supplied to said vacuum system (2, 21, 22), and the nitrogen fluoride quantity of gas flow by which said nitrogen fluoride gas is supplied to said vacuum system (2, 21, 22)

It is suitable to have \*\*. The concentration of the ammonia contained in an exhaust gas serves as an index of the ease of carrying out of generation of the ammonium fluorosilicate in the interior of a chamber (2). Therefore, control with the concentration oxygen content quantity of gas flow of ammonia and nitrogen fluoride quantity of gas flow which are contained in an exhaust gas makes it possible to control an oxygen content quantity of gas flow and a nitrogen fluoride quantity of gas flow appropriately according to the ease of carrying out of generation of ammonium fluorosilicate.

[0026]

The chamber by which said hydrogen content silicone film is formed for a vacuum system (2, 21, 22) by the substrate (W) in the interior (2), When the exhaust pipe arrangement (21) connected to a chamber (2) and the vacuum pump (22) which exhausts said chamber (2) through an exhaust pipe arrangement (21) are included Nitrogen fluoride gas is introduced into said chamber (2), and it is suitable for oxygen gas to be introduced into one of an exhaust pipe arrangement (21) and the vacuum pumps (22).

[0027]

The substrate electrode holder which the CVD system by this invention is formed into a chamber (2) and said chamber (2), and holds a substrate (W) (3), The hydrogenation silicon gas supply system which

introduces hydrogenation silicon gas into said chamber (2) (11, 13, 14), The nitrogen fluoride gas supply system which introduces nitrogen fluoride gas into said chamber (2) (17a, 18a, 19a), It has the oxygen content gas supply system (17b, 18b, 19b) which introduces the oxygen content gas which contains an oxygen atom in said chamber (2), and the plasma generator (6, 7, 8) which makes said chamber (2) generate the plasma. Said plasma generator (8) and said hydrogenation silicon gas supply system (11, 13, 14) form the hydrogen content silicone film which generates the plasma where said hydrogenation silicon gas is introduced into said chamber (2), and contains hydrogen and silicon to said substrate (W). A plasma generator (8), said nitrogen fluoride gas supply system (17a, 18a, 19a), and said oxygen content gas supply system (17b, 18b, 19b) clean the interior of said chamber (2) using said nitrogen fluoride gas and said oxygen content gas.

[0028]

The hydrogen atom contained in the affix which adhered to un-wanting inside the chamber (2) after membrane formation of a hydrogen content silicone film reacts with the oxygen atom contained in oxygen content gas. The reaction of a hydrogen atom and an oxygen atom checks that the nitrogen and hydrogen which are contained in nitrogen fluoride react, and four NH(s) are generated. Since generation of four NH(s) is checked, generation of the ammonium fluorosilicate which constitutes four NH(s) is controlled.

[0029]

The CVD system concerned is equipped with the thermo sensor (24) which measures further the internal-surface temperature which is the temperature of the internal surface of said chamber (2). A nitrogen fluoride gas supply system (17a, 18a, 19a) The nitrogen fluoride quantity-of-gas-flow controller (19a) which adjusts the flow rate of said nitrogen fluoride gas is included. An oxygen content gas supply system (17b, 18b, 19b) The oxygen content gas-control machine (19b) which adjusts the flow rate of said oxygen content gas is included. While the interior of a chamber (2) is cleaned, said nitrogen fluoride quantity-of-gas-flow controller (19a) and said oxygen content gas-control machine (19b) Respectively, it is suitable to answer said internal-surface temperature and to adjust the flow rate of said nitrogen fluoride gas and the flow rate of said oxygen content gas. Control with the oxygen content quantity of gas flow and nitrogen fluoride quantity of gas flow which answered internal-surface temperature makes it possible to control an oxygen content quantity of gas flow and a nitrogen fluoride quantity of gas flow appropriately according to the ease of carrying out of generation of ammonium fluorosilicate.

[0030]

When the CVD system concerned is equipped with the thermo sensor (25) which measures the exhaust-gas temperature which is the temperature of the exhaust gas discharged from said chamber (2), it is suitable for said nitrogen fluoride quantity-of-gas-flow controller (19a) and said oxygen content gas-control machine (19b) respectively to answer said exhaust-gas temperature and to adjust the flow rate of said nitrogen fluoride gas and the flow rate of said oxygen content gas. Control with the oxygen content quantity of gas flow and nitrogen fluoride quantity of gas flow which answered exhaust-gas temperature makes it possible to control an oxygen content quantity of gas flow and a nitrogen fluoride quantity of gas flow appropriately according to the ease of carrying out of generation of ammonium fluorosilicate.

[0031]

When the CVD system concerned is equipped with the ammonia concentration sensor (26) which measures the concentration of the ammonia contained in the exhaust gas discharged from said chamber (2), it is suitable to answer said concentration and to adjust the flow rate of said nitrogen fluoride quantity-of-gas-flow controller (19a), said each of oxygen content gas-control machine (19b), and said nitrogen fluoride gas and the flow rate of said oxygen content gas. Control with the concentration oxygen content quantity of gas flow of ammonia and nitrogen fluoride quantity of gas flow which are contained in an exhaust gas makes it possible to control an oxygen content quantity of gas flow and a nitrogen fluoride quantity of gas flow appropriately according to the ease of carrying out of generation of ammonium fluorosilicate.

[Effect of the Invention]

[0032]

After forming the silicon content film containing a lot of hydrogen by this invention, the cleaning technique prevented more effectively is offered [ that ammonium fluorosilicate accumulates on a vacuum system, and ] in the process of cleaning of a vacuum system in which membrane formation was performed. Moreover, the technique which controls generating of ammonium fluorosilicate by this invention in the process in which chamber cleaning is performed after forming the silicon content film containing a lot of

hydrogen is offered.

[Best Mode of Carrying Out the Invention]

[0033]

Drawing 1 shows CVD system 1 with which one gestalt of operation of the CVD system cleaning approach by this invention is applied. CVD system 1 is membrane formation equipment for forming the amorphous silicon film and a polycrystal silicone film on the front face of Substrate W. When the amorphous silicon film and a polycrystal silicone film do not need to distinguish them below, it may be indicated as a silicone film.

[0034]

CVD system 1 is equipped with the chamber 2. Into a chamber 2, the substrate electrode holder 3 holding Substrate W is formed. The substrate electrode holder 3 contains the heater 4 which heats Substrate W, and the grounded heater cover 5. Substrate W is supported by the heater cover 5.

[0035]

In the chamber 2, the ladder electrode 6 which counters the substrate electrode holder 3 is formed. The ladder electrode 6 is connected to RF generator 8 through the matching box 7. The electrode covering 9 which covers the tooth-back-side (opposite side of Substrate W) of the ladder electrode 6 is formed.

[0036]

The electrode covering 9 which covers the ladder electrode 6 is connected to the reactant gas installation tubing 10. The reactant gas installation tubing 10 is connected to the silane gas piping 11 and the hydrogen gas piping 12. The silane gas piping 11 and the hydrogen gas piping 12 introduce silane gas and hydrogen gas into a chamber 2 through the reactant gas installation tubing 10, respectively. The introductory bulb 13 and a massflow controller 14 are inserted in the silane gas piping 11, and the introductory bulb 15 and the massflow controller 16 are inserted in the hydrogen gas piping 12. A massflow controller 14 adjusts the flow rate by which silane gas is supplied to a chamber 2, and a massflow controller 16 adjusts the flow rate by which hydrogen gas is supplied to a chamber 2.

[0037]

In order to dope an impurity to the silicone film formed, piping (not shown) which supplies diboron hexahydride (B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>), a phosphine (PH<sub>3</sub>), and an arsine (AsH<sub>3</sub>) may be connected to the reactant gas installation tubing 10. According to the conductivity type of the silicone film formed, diboron hexahydride (B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>), a phosphine (PH<sub>3</sub>), and an arsine (AsH<sub>3</sub>) are introduced into a chamber 2 if needed.

[0038]

The cleaning gas piping 17 which supplies cleaning gas is connected to the chamber 2. Cleaning gas contains 3 nitrogen fluoride (NF<sub>3</sub>) and oxygen gas (O<sub>2</sub>). It is important that oxygen gas (O<sub>2</sub>) is contained in cleaning gas in order to control generation of ammonium fluorosilicate, so that it may be mentioned later. The introductory bulb 18 and the massflow controller 19 are inserted in the cleaning gas piping 17. A massflow controller 19 adjusts the flow rate by which cleaning gas is supplied to a chamber 2.

[0039]

The chamber 2 is connected to the vacuum pump 22 through the exhaust pipe arrangement 21. A vacuum pump 22 exhausts a chamber 2 and decompresses a chamber 2 to a desired pressure.

[0040]

CVD system 1 is further equipped with the control unit 20. A control device 20 controls the introductory bulbs 13, 15, and 18, massflow controllers 14, 16, and 19, and RF generator 8. Control of the flow rate of closing motion of the introductory bulbs 13, 15, and 18, silane gas, hydrogen gas, and cleaning gas, generating initiation of the plasma by RF generator 8, and generating closing are performed under control of a control unit 20.

[0041]

Membrane formation to the front face of the substrate W of a silicone film is performed by the plasma-CVD method. The introductory bulbs 13 and 15 are opened under control of a control device 20. By opening the introductory bulbs 13 and 15, the silane gas used as the raw material of a silicone film is introduced into a chamber 2 from the silane gas piping 11, and hydrogen gas is introduced into a chamber 2 from the hydrogen gas piping 12. When the ratio to the silane quantity of gas flow of a hydrogen quantity of gas flow is enlarged when the amorphous silicon film is formed, and a polycrystal silicone film is formed, the ratio to the silane quantity of gas flow of a hydrogen quantity of gas flow is made small. Furthermore, diboron hexahydride, a phosphine, and an arsine are introduced into a chamber 2 if needed. RF generator 8 supplies high-frequency power (RF power) to the ladder electrode 6 under control of a control unit 20 in

the condition that silane gas and hydrogen gas were introduced into the chamber 2. By supplying high-frequency power to the ladder electrode 6, the plasma occurs inside a chamber 2. A silane is decomposed by generating of the plasma and a silicone film grows up to be the front face of Substrate W according to it.

[0042]

In the process in which a silicone film is formed by Substrate W, the affix which uses silicon as a principal component adheres to un-wanting inside a chamber 2 inevitably. An affix contains many hydrogen atoms like the silicone film formed by Substrate W. Since the rate of the hydrogen gas occupied to material gas is large when membrane formation of the amorphous silicon film is performed, the amount of the hydrogen atom contained in an affix is large.

[0043]

In order to remove the affix for which it is not asked [ this ], after forming membranes to the substrate W of a silicone film, cleaning of a chamber 2 is performed using the cleaning gas containing 3 nitrogen-fluoride gas and oxygen gas. Cleaning of a chamber 2 is performed as follows. By the control device 20, the introductory bulb 18 is opened and cleaning gas (namely, mixed gas of 3 nitrogen-fluoride gas and oxygen gas) is introduced into a chamber 2 from the cleaning gas piping 17. Where cleaning gas is introduced, high-frequency power is supplied to the ladder electrode 6, and the plasma is generated inside a chamber 2. According to generating of the plasma, a fluorine radical occurs from 3 nitrogen fluoride. When the fluorine radical reacts with the silicon of an affix, a non-wanted affix serves as silicon fluoride silicon gas, is discharged outside, and is removed from a chamber 2.

[0044]

The oxygen gas mixed in cleaning gas prevents effectively that ammonium fluorosilicate is generated in process of removal of an affix. The oxygen gas introduced into the chamber 2 is radical-ized by the plasma, and an oxygen radical generates it inside a chamber 2 by it. The hydrogen atom contained in an affix reacts with the generated oxygen radical, becomes water of a gaseous phase, and is discharged from a chamber 2. Since it is consumed when the hydrogen atom contained in an affix reacts with an oxygen radical, the reaction of the nitrogen atom and hydrogen atom which are contained in 3 nitrogen fluoride cannot occur easily. This means that generation of four NH(s) is checked. By checking generation of 44 NH(s), generation of the ammonium fluorosilicate which uses four NH(s) as a component is controlled effectively.

[0045]

As for the ratio of the 3 nitrogen-fluoride gas and oxygen gas which are introduced into a chamber 2, it is desirable to be adjusted according to the concentration of the hydrogen atom contained in the film formed by Substrate W. The reaction of an oxygen radical and the silicon of an affix makes the silicon oxide which has the property which is hard to be etched as compared with silicon generate. Therefore, while the installation to the chamber 2 of oxygen gas prevents generating of ammonium fluorosilicate effectively, it reduces the etching rate of an affix. Therefore, as for the ratio of 3 nitrogen-fluoride gas and oxygen gas, it is desirable to be set according to the concentration of the hydrogen atom contained in the silicone film formed by Substrate W, corresponding to the concentration of the hydrogen atom contained in an affix. When the amorphous silicon film containing more hydrogen atoms is formed by Substrate W, in order to control generating of ammonium fluorosilicate, the ratio to the 3 nitrogen-fluoride gas of oxygen gas is increased. On the other hand, when the polycrystal silicone film which contains few hydrogen atoms compared with the amorphous silicon film is formed by Substrate W, the ratio to the 3 nitrogen-fluoride gas of oxygen gas decreases, and an unnecessary reduction of the etching rate of an affix is avoided.

[0046]

It is suitable that 3 nitrogen-fluoride gas and oxygen gas are independently introduced into a chamber 2 in order to make easy adjustment of the ratio of 3 nitrogen-fluoride gas and oxygen gas, as shown in drawing 2. In this case, 3 nitrogen-fluoride piping 17a which supplies 3 nitrogen-fluoride gas is connected to a chamber 2, and oxygen gas piping 17b which supplies oxygen gas is connected to a chamber 2. Massflow controller 19a and introductory bulb 18a which control the flow rate of 3 nitrogen-fluoride gas are inserted in 3 nitrogen-fluoride piping 17a, and massflow controller 19b and introductory bulb 18b which control the flow rate of oxygen gas are inserted in oxygen gas piping 17b. It connects with a control unit 20 and the introductory bulbs 18a and 18b and massflow controllers 19a and 19b are controlled by the control unit 20. When membrane formation of the amorphous silicon film is performed, massflow controllers 19a and 19b adjust the flow rate of 3 nitrogen-fluoride gas and oxygen gas so that the ratio (rate of an oxygen ratio) to

the 3 nitrogen-fluoride gas of the flow rate of oxygen gas may become large under control of a control unit 20. On the contrary, as compared with the rate of an oxygen ratio in case membrane formation of the amorphous silicon film is performed, when membrane formation of a polycrystal silicone film is performed, massflow controllers 19a and 19b adjust the flow rate of 3 nitrogen-fluoride gas and oxygen gas so that the rate of an oxygen ratio may decrease.

[0047]

Moreover, it is suitable for the cleaning gas containing 3 nitrogen-fluoride gas and oxygen gas independently that oxygen gas is introduced into a chamber 2 as shown in drawing 3. In this case, oxygen gas piping 17b which supplies oxygen gas is additionally connected to a chamber 2, and massflow controller 19b which controls the flow rate of oxygen gas, and introductory bulb 18b are inserted in oxygen gas piping 17b. It connects with a control unit 20 and introductory bulb 18b and massflow controller 19b are controlled by the control unit 20. Such a configuration is convenient when forming the silicone film with which the concentration containing a hydrogen atom differs by the same chamber 2. When a chamber 2 is cleaned after the amorphous silicon film which contains a hydrogen atom by high concentration is formed, introductory-bulb-18b-is-opened, further, massflow-controller-19b-operates and the flow rate of oxygen gas is enlarged. When a chamber 2 is cleaned on the other hand after the polycrystal silicone film which contains a hydrogen atom by low concentration is formed, introductory bulb 18b is closed. When this needs only the oxygen gas of a small flow rate, control of massflow controller 19b becomes unnecessary.

[0048]

Also in which configuration of drawing 1 thru/or drawing 3, it is suitable that silane gas and the gas of the oxygen compound which does not react are used instead of oxygen gas. Oxygen gas tends to react with hydrogenation silicon like a silane. Therefore, in the condition that silane gas remains accidentally inside a chamber 2, if oxygen gas is introduced into a chamber 2, the rapid reaction of oxygen gas and silane gas may occur un-wanting. Instead of oxygen gas, it is effective in improvement in the safety of CVD system 1 that the gas of an oxygen compound with low reactivity is used. As gas of an oxygen compound, NO, nitrogen oxide gas like NO<sub>2</sub>, and carbon monoxide gas like CO and CO<sub>2</sub> may be used.

[0049]

The cleaning gas containing oxygen compound gas and 3 nitrogen-fluoride gas has oxygen gas suitable also for being independently introduced into a chamber 2 as shown in drawing 4.

[0050]

It is effective that an ozonator 23 is formed in oxygen gas piping 17b by which oxygen gas is passed, and ozone is introduced into a chamber 2 by the ozonator 23 in order to control generating of ammonium fluorosilicate, as shown in drawing 5. The ozone with reactivity higher than oxygen gas tends to react with a hydrogen atom. Therefore, the installation to the chamber 2 of ozone controls generating of four NH(s), therefore controls generating of ammonium fluorosilicate effectively. Furthermore, use of ozone is desirable also at the point which makes it unnecessary to generate the plasma at the time of cleaning.

[0051]

The installation to the chamber 2 of rare gas is desirable at the point of preventing destabilization of the plasma by installation of oxygen gas effectively. Typically as rare gas, argon gas may be used. The oxygen ion which is an anion is generated from oxygen gas. Generating of an anion causes destabilization of the plasma. However, the plasma can be stabilized by introducing into a chamber 2 the rare gas which has a property that it is easy to generate the plasma. Cleaning gas is mixed, a chamber 2 can be supplied by rare gas, and a chamber 2 can be supplied through another piping as shown in drawing 6.

[0052]

When it has the configuration whose CVD system 1 can introduce 3 nitrogen-fluoride gas and oxygen gas into a chamber 2 from another piping with reference to drawing 2, it is suitable for supply of 3 nitrogen-fluoride gas, and supply of oxygen gas during cleaning to be carried out by turns. Like previous statement, the installation to the chamber 2 of oxygen gas reduces the etching rate of an affix. Therefore, it is suitable for the installation to the chamber 2 of oxygen gas that it can minimize. The installation to the chamber 2 of oxygen gas is suitable for supplying 3 nitrogen-fluoride gas and oxygen gas by turns at the point which can be minimized.

[0053]

More specifically, cleaning is performed by the following procedures. The plasma is generated in the condition that supply of 3 nitrogen-fluoride gas is suspended under control of a control device 20, and

oxygen gas is supplied to the chamber 2, and the surface section of an affix is processed by the oxygen radical generated from oxygen gas. The hydrogen atom contained in the surface section by processing by the oxygen radical is removed by the reaction with an oxygen radical. Then, supply to the chamber 2 of oxygen gas is suspended under control of a control device 20, and supply of 3 nitrogen-fluoride gas is started. The silicon (and silicon oxide) which remains in the surface section of an affix is processed and removed by the fluorine radical generated from 3 nitrogen fluoride. The part containing many hydrogen atoms is exposed by removing the silicon of the surface section. Like the following, supply of oxygen gas and supply of 3 nitrogen-fluoride gas are performed by turns, and cleaning of a chamber 2 advances.

[0054]

It is also suitable by the same reason that supply of 3 nitrogen-fluoride gas and supply of ozone gas are performed by turns between cleanings with reference to drawing 5.

[0055]

When it has the configuration whose CVD system 1 can introduce 3 nitrogen-fluoride gas and oxygen gas into a chamber 2 from another piping with reference to drawing 2, it is suitable that the flow rate of oxygen gas and 3 nitrogen-fluoride gas is adjusted as follows in the middle of cleaning. In the 1st period immediately after cleaning initiation, the ratios RO<sub>2</sub>/NF<sub>3</sub> to the 3 nitrogen-fluoride gas of oxygen gas are made high, and ratios RO<sub>2</sub>/NF<sub>3</sub> are made high in the 3rd period until ratios RO<sub>2</sub>/NF<sub>3</sub> are made low and cleaning is completed after termination of the 2nd period in the 2nd period following the 1st period. Here, the flow rate [O<sub>2</sub>] of oxygen gas and the flow rate [NF<sub>3</sub>] of 3 nitrogen-fluoride gas are used for ratios RO<sub>2</sub>/NF<sub>3</sub>, and they are the following types. :

$$RO_2/NF_3 = [O_2]/[NF_3]$$

It is the value come out of and defined. When in other words the ratios RO<sub>2</sub>/NF<sub>3</sub> in the 1st period immediately after cleaning initiation, the 2nd period following the 1st period, and the 3rd period just before [termination] cleaning are set to R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, and R<sub>3</sub>, respectively, the flow rate of oxygen gas and 3 nitrogen-fluoride gas is the following formula. :

$$R_1 > R_2,$$

$$R_3 > R_2$$

Being controlled satisfied is suitable.

[0056]

It is effective to control the flow rate of oxygen gas and 3 nitrogen-fluoride gas as mentioned above at the point which can control the fall of the rate of removal of an affix, controlling generating of ammonium fluorosilicate effectively. The reason is as follows. In the 1st period immediately after cleaning initiation, the temperature inside a chamber 2 is low. Since it is easy to generate when temperature of ammonium fluorosilicate is low, in order to control generation of ammonium fluorosilicate, in the 1st period immediately after cleaning initiation, the ratios RO<sub>2</sub>/NF<sub>3</sub> to the 3 nitrogen-fluoride gas of oxygen gas are made high. If the temperature inside a chamber 2 becomes high enough, it will be hard coming to generate ammonium fluorosilicate. So, in the 2nd period following the 1st period, since the rate of removal of an affix is increased, the ratios RO<sub>2</sub>/NF<sub>3</sub> to the 3 nitrogen-fluoride gas of oxygen gas are made low. If removal of an affix advances and termination of cleaning approaches, the amount of unreacted 3 nitrogen fluoride will increase. If the amount of unreacted 3 nitrogen fluoride increases, it will become easy to generate ammonium fluorosilicate. So, in the 3rd period just before [termination] cleaning, in order to control generation of ammonium fluorosilicate, the ratios RO<sub>2</sub>/NF<sub>3</sub> to the 3 nitrogen-fluoride gas of oxygen gas are made high.

[0057]

It is possible by answering the temperature of the internal surface of a chamber 2 and controlling the flow rate of oxygen gas and 3 nitrogen-fluoride gas to perform the above-mentioned control automatically as shown in drawing 7. A thermo sensor 24 is formed in two or more parts at the internal surface of a chamber 2. A thermo sensor 24 is connected to a control unit 20. A control device 20 answers the temperature of the internal surface of the chamber 2 measured by the thermo sensor 24, and controls massflow controllers 19a and 19b.

[0058]

More, in a detail, as a control unit 20 is the following, it controls the ratio to the 3 nitrogen-fluoride gas of oxygen gas. Immediately after, immediately after starting cleaning, a control unit 20 controls massflow controllers 19a and 19b, and it adjusts the ratio to the 3 nitrogen-fluoride gas of oxygen gas so that it may

be set to R1 [ high in comparison ]. If the temperature of the internal surface of the chamber 2 measured by the thermo sensor 24 becomes higher than predetermined temperature, the ratio to the 3 nitrogen-fluoride gas of oxygen gas will be changed to R2 [ smaller than R1 ]. Since the reaction of the silicon of an affix and a fluorine radical is exothermic reaction, if cleaning advances and removal of an affix completes it partially, the temperature of an internal surface will begin to fall in the part which removal of an affix completed. If the thermo sensor 24 of a predetermined number detects initiation of a fall of the temperature of an internal surface among thermo sensors 24, a control unit 20 will change the ratio to the 3 nitrogen-fluoride gas of oxygen gas to R3 [ larger ] than R2. Thereby, the above-mentioned control can be performed automatically.

[0059]

It is possible to answer the temperature of the exhaust gas exhausted from a chamber 2 instead of the temperature of the internal surface of a chamber 2, and to control the flow rate of oxygen gas and 3 nitrogen-fluoride gas as shown in drawing 8. Since the temperature of exhaust gas shows the average temperature of a chamber 2, the temperature of exhaust gas is usable instead of the temperature of the internal surface of a chamber 2. In this case, the exhaust gas temperature sensor 25 which measures the temperature of exhaust gas is formed in an exhaust pipe arrangement 21 instead of a thermo sensor 24 being formed in the internal surface of a chamber 2 as shown in drawing 8. A thermo sensor 25 is connected to a control unit 20.

[0060]

CVD system 1 of drawing 8 controls the flow rate of oxygen gas and 3 nitrogen-fluoride gas as follows. Immediately after, immediately after starting cleaning, a control unit 20 controls massflow controllers 19a and 19b, and it adjusts the ratio to the 3 nitrogen-fluoride gas of oxygen gas so that it may be set to R1 [ high in comparison ]. If the temperature of the exhaust gas measured by the thermo sensor 25 becomes higher than predetermined temperature, the ratio to the 3 nitrogen-fluoride gas of oxygen gas will be changed to R2 [ smaller than R1 ]. Then, if initiation of a temperature fall of exhaust gas is detected with a thermo sensor 25, a control unit 20 will change the ratio to the 3 nitrogen-fluoride gas of oxygen gas to R3 [ larger ] than R2. Thereby, the above-mentioned control can be performed automatically.

[0061]

As compared with the control which answered the temperature of the internal surface of a chamber 2, since control of the flow rate of the oxygen gas which answered the temperature of exhaust gas, and 3 nitrogen-fluoride gas cannot receive disturbance by the noise easily, it is suitable. The thermo sensor 24 formed in the internal surface of a chamber 2 tends to gather the noise produced with generating of the plasma. On the other hand, since the thermo sensor 25 formed in an exhaust pipe arrangement 21 is not put to the plasma, it cannot gather a noise easily. Therefore, control of the flow rate of the oxygen gas using the thermo sensor 25 which measures the temperature of exhaust gas, and 3 nitrogen-fluoride gas cannot be easily influenced by the noise.

[0062]

It is possible to answer the concentration of the ammonia (NH<sub>3</sub>) contained in exhaust gas instead of the temperature of exhaust gas, and to control the flow rate of oxygen gas and 3 nitrogen-fluoride gas as shown in drawing 9. In this case, the thermo sensor 26 which measures the ammonia concentration of exhaust gas is formed in an exhaust pipe arrangement 21. A thermo sensor 26 is connected to a control unit 20. A control unit 20 answers ammonia concentration and controls the flow rate of oxygen gas and 3 nitrogen-fluoride gas.

[0063]

Generating of ammonium fluorosilicate can be controlled effectively, the rate of removal of an affix preventing falling superfluously by answering the ammonia concentration of exhaust gas and controlling the flow rate of oxygen gas and 3 nitrogen-fluoride gas. The ammonia concentration of exhaust gas shows the ease of carrying out of generating of ammonium fluorosilicate. It is shown that the ammonia concentration of exhaust gas is high has the interior of a chamber 2 in the condition of being easy to generate ammonium fluorosilicate. So, when the ammonia concentration of exhaust gas is higher than default value, a control device 20 controls generating of ammonium fluorosilicate by introducing oxygen gas into the interior of a chamber 2. When the ammonia concentration of exhaust gas is lower than default value, a control device 20 suspends supply of the oxygen gas to a chamber 2, and the rate which removes an affix is made to increase.

[0064]

Instead of being introduced into a chamber 2, being introduced into an exhaust pipe arrangement 21 is suitable for oxygen gas (refer to drawing 10), and being introduced into a vacuum pump 22 is suitable for it (refer to drawing 11). As for deposition of ammonium fluorosilicate, generating inside a vacuum pump 22 is most serious. If ammonium fluorosilicate accumulates on the interior of a vacuum pump 22, a vacuum pump 22 may blockade. Furthermore, oxygen gas remains inside a chamber 2 un-wanting, and introducing oxygen gas into a chamber 2 cannot deny possibility of affecting the membranous quality of the silicone film formed by the chamber 2. By introducing oxygen gas into an exhaust pipe arrangement 21 or a vacuum pump 22, these problems are avoidable.

[0065]

More specifically, it is suitable that the oxygen gas piping 27 is connected to the exhaust pipe arrangement 21 interposed between a chamber 2 and a vacuum pump 22, and oxygen gas is introduced through the oxygen gas piping 27 as shown in drawing 10. The introductory bulb 28 is inserted in the oxygen gas piping 27. Under control by the control unit 20, the introductory bulb 28 is opened, when cleaning is performed.

[0066]

Similarly, it is suitable that the oxygen gas piping 29 is connected to a vacuum pump 22, and oxygen gas is introduced into a vacuum pump 22 through the oxygen gas piping 29 as shown in drawing 11. The introductory bulb 30 is inserted in the oxygen gas piping 29. Under control by the control unit 20, the introductory bulb 30 is opened, when cleaning is performed.

[0067]

It must not be interpreted as the cleaning approach by this invention being limited to the gestalt of the above-mentioned operation. It should be minded by that hydrogenation silicon gas and the gas (for example, nitrogen oxide gas like NO and NO<sub>2</sub> and carbon monoxide gas like CO and CO<sub>2</sub>) of the oxygen compound which does not react may be used instead of oxygen gas in the configuration especially shown in drawing 6 thru/or drawing 11.

[0068]

Furthermore, the cleaning approach by this invention should be taken notice of by that it may be applied to cleaning of the chamber by which the film of the silicon compound containing many hydrogen atoms other than the amorphous silicon film and a polycrystal silicone film was formed. For example, generally a silicon nitride film contains many hydrogen atoms. Therefore, the cleaning approach by this invention is applicable to cleaning of the chamber by which a silicon nitride film is formed.

[Brief Description of the Drawings]

[0069]

[Drawing 1] Drawing 1 shows the CVD system with which one gestalt of operation of the cleaning approach by this invention is applied.

[Drawing 2] Drawing 2 shows the configuration of the CVD system for introducing 3 nitrogen-fluoride gas and oxygen gas into a chamber separately in one gestalt of this operation.

[Drawing 3] Drawing 3 shows the configuration of the CVD system for introducing separately into a chamber the cleaning gas with which oxygen gas, and 3 nitrogen-fluoride gas and oxygen gas were mixed in the gestalt of this operation.

[Drawing 4] Drawing 4 shows the configuration of the CVD system for introducing separately into a chamber the cleaning gas with which oxygen gas, and 3 nitrogen-fluoride gas and oxygen compound gas were mixed in the gestalt of this operation.

[Drawing 5] Drawing 5 shows the configuration of the CVD system for introducing ozone into a chamber in the gestalt of this operation.

[Drawing 6] Drawing 6 shows the configuration of the CVD system for introducing argon gas into a chamber in the gestalt of this operation.

[Drawing 7] Drawing 7 shows the configuration of the CVD system which answers the temperature of the internal surface of a chamber and controls the flow rate of 3 nitrogen-fluoride gas and oxygen gas in the gestalt of this operation.

[Drawing 8] Drawing 8 shows the configuration of the CVD system which answers the temperature of the exhaust gas discharged from a chamber, and controls the flow rate of 3 nitrogen-fluoride gas and oxygen gas in the gestalt of this operation.

[Drawing 9] Drawing 9 shows the configuration of the CVD system which answers the ammonia

concentration of the exhaust gas discharged from a chamber, and controls the flow rate of 3 nitrogen-fluoride gas and oxygen gas in the gestalt of this operation.

[Drawing 10] Drawing 10 shows the configuration of the CVD system which introduces oxygen gas into the exhaust pipe arrangement connected to the chamber in the gestalt of this operation.

[Drawing 11] Drawing 11 shows the configuration of the CVD system which introduces oxygen gas to the vacuum pump connected to the chamber in the gestalt of this operation.

[Description of Notations]

[0070]

- 1: CVD system
- 2: Chamber
- 3: Substrate electrode holder
- 4: Heater
- 5: Heater cover
- 6: Ladder electrode
- 7: Matching box
- 8: RF generator
- 9: Electrode covering
- 10: Reactant gas installation tubing
- 11: Silane gas piping
- 12: Hydrogen gas piping
- 17: Cleaning gas piping
- 17a: 3 nitrogen-fluoride gas piping
- 17b: Oxygen gas piping
- 13, 15, 18, 18a, 18b: An introductory bulb
- 14, 16, 19, 19a, 19b: Massflow controller
- 20: Control unit
- 21: Exhaust pipe arrangement
- 22: Vacuum pump
- 23: Ozonator
- 24 25: Thermo sensor
- 26: Ammonia concentration sensor
- 27 29: Oxygen gas piping
- 28 30: An introductory bulb

---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-85956  
(P2005-85956A)

(43) 公開日 平成17年3月31日(2005.3.31)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>  
H01L 21/205  
C23C 16/44  
H01L 21/3065F 1  
H01L 21/205  
C23C 16/44  
H01L 21/302テーマコード(参考)  
4K030  
5FO04  
5FO45

審査請求 未請求 請求項の数 20 O.L. (全 21 頁)

(21) 出願番号 特願2003-315827(P2003-315827)

(22) 出願日 平成15年9月8日(2003.9.8)

(出願人による申告) 国等の委託研究の成果に係る特許出願(平成14年度新エネルギー・産業技術総合開発機構太陽光発電技術研究開発 先進太陽電池技術研究開発委託研究、産業活力再生特別措置法第30条の適用を受けるもの)

(71) 出願人 000006208

三菱重工業株式会社  
東京都港区港南二丁目16番5号

(74) 代理人 100102864

弁理士 工藤 実

(74) 代理人 100117617

弁理士 中尾 圭策

(72) 発明者 ▲高▼野 晓巳

長崎県長崎市深堀町五丁目717番1号

三菱重工業株式会社長崎研究所内

(72) 発明者 土山 佳彦

長崎県長崎市深堀町五丁目717番1号

三菱重工業株式会社長崎研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】クリーニング方法、及びCVD装置

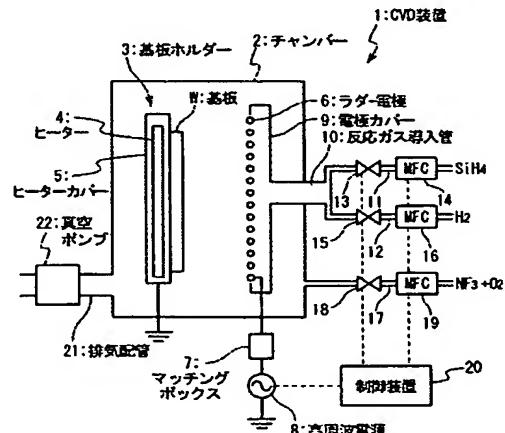
## (57) 【要約】

【課題】 多量の水素を含むシリコン含有膜を成膜した後に、成膜が行われた真空系をクリーニングする過程において、ケイフッ化アンモニウムが真空系に堆積することを効果的に防止する。

【解決手段】 本発明によるクリーニング方法は、水素原子とシリコンとを含有する水素含有シリコン膜がその内部で成膜される真空系(2、21、22)に、フッ化窒素ガスを導入するフッ化窒素ガス導入ステップと、前記真空系(2、21、22)に酸素原子を含む酸素含有ガスを導入する酸素含有ガス導入ステップと、前記フッ化窒素ガスと前記酸素含有ガスとを用いて前記真空系(2、21、22)をクリーニングするクリーニングステップ

とを備えている。

【選択図】 図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

水素原子とシリコンとを含有する水素含有シリコン膜がその内部で成膜される真空系に、フッ化窒素ガスを導入するフッ化窒素ガス導入ステップと、

前記真空系に酸素原子を含む酸素含有ガスを導入する酸素含有ガス導入ステップと、

前記フッ化窒素ガスと前記酸素含有ガスとを用いて前記真空系をクリーニングするクリーニングステップ

とを備えた

クリーニング方法。

## 【請求項 2】

10

請求項 1 に記載のクリーニング方法において、

前記真空系は、その内部で前記水素含有シリコン膜が基板に成膜されるチャンバーを含み、

前記酸素含有ガスと前記フッ化窒素ガスとは、前記チャンバーに導入される  
クリーニング方法。

## 【請求項 3】

請求項 2 に記載のクリーニング方法において、

前記フッ化窒素ガスと前記酸素含有ガスとは、別の配管を介して前記チャンバーに導入される

クリーニング方法。

20

## 【請求項 4】

請求項 2 に記載のクリーニング方法において、

前記酸素含有ガスの一部と前記フッ化窒素ガスとは、第 1 配管を介して前記チャンバーに導入され、前記酸素含有ガスの残部は、第 2 配管を介して前記チャンバーに導入される  
クリーニング方法。

## 【請求項 5】

請求項 1 に記載のクリーニング方法において、

前記酸素含有ガスは、酸素ガスを含む  
クリーニング方法。

## 【請求項 6】

30

請求項 1 に記載のクリーニング方法において、

前記水素含有シリコン膜の成膜は、水素化シリコンガスを原料ガスとして使用する CVD (Chemical Vapor Deposition) 法で行われ、

前記酸素含有ガスは、酸素以外の元素と酸素との化合物で形成された酸素化合物ガスを含み、

前記酸素化合物ガスは、前記水素化シリコンガスと反応しない、  
クリーニング方法。

## 【請求項 7】

請求項 6 に記載のクリーニング方法において、

前記酸素含有ガスは、酸化窒素ガス及び酸化炭素ガスのうちから選ばれた一のガスを含む  
クリーニング方法。

## 【請求項 8】

請求項 1 に記載のクリーニング方法において、

前記酸素含有ガスは、オゾンを含む  
クリーニング方法。

## 【請求項 9】

請求項 1 に記載のクリーニング方法において、

希ガスを前記チャンバーに導入する希ガス導入ステップを更に備え、  
前記クリーニングステップは、前記フッ化窒素ガスと前記酸素含有ガスと前記希ガスと

50

が前記チャンバーに導入された状態で前記チャンバーの中でプラズマを発生させるステップを含む

クリーニング方法。

【請求項 10】

請求項 1 に記載のクリーニング方法において、

前記クリーニングステップが行われている間、前記フッ化窒素ガス導入ステップと前記酸素含有ガス導入ステップとは、交互に行われる

クリーニング方法。

【請求項 11】

請求項 1 に記載のクリーニング方法において、

10

前記クリーニングステップの開始直後の第 1 期間における、前記酸素含有ガスが前記真空系に供給される酸素含有ガス流量の、前記フッ化窒素ガスが前記真空系に供給されるフッ化窒素ガス流量に対する比率  $R_1$  は、前記第 1 期間に続く第 2 期間における、前記酸素含有ガス流量の前記フッ化窒素ガス流量に対する比率  $R_2$  よりも大きい

クリーニング方法。

【請求項 12】

請求項 11 に記載のクリーニング方法において、

20

前記第 2 期間の終了の後、前記クリーニングステップが終了するまでの第 3 期間における前記酸素含有ガス流量の前記フッ化窒素ガス流量に対する比率  $R_3$  は、前記比率  $R_2$  よりも大きい

クリーニング方法。

【請求項 13】

請求項 2 に記載のクリーニング方法において、

更に、前記クリーニングステップが行われている間に、前記チャンバーの内壁面の温度である内壁面温度を測定するステップと、

前記内壁面温度に応答して、前記酸素含有ガスが前記真空系に供給される酸素含有ガス流量と、前記フッ化窒素ガスが前記真空系に供給されるフッ化窒素ガス流量とを制御するステップとを備えた

クリーニング方法。

30

【請求項 14】

請求項 2 に記載のクリーニング方法において、

更に、前記クリーニングステップが行われている間に、前記チャンバーから排出される排出ガスの温度である排出ガス温度を測定するステップと、

前記排出ガス温度に応答して、前記酸素含有ガスが前記真空系に供給される酸素含有ガス流量と、前記フッ化窒素ガスが前記真空系に供給されるフッ化窒素ガス流量とを制御するステップとを備えた

クリーニング方法。

【請求項 15】

請求項 2 に記載のクリーニング方法において、

40

更に、前記クリーニングステップが行われている間に、前記チャンバーから排出される排出ガスに含まれるアンモニアの濃度を測定するステップと、

前記濃度に応答して、前記酸素含有ガスが前記真空系に供給される酸素含有ガス流量と、前記フッ化窒素ガスが前記真空系に供給されるフッ化窒素ガス流量とを制御するステップとを備えた

クリーニング方法。

【請求項 16】

請求項 1 に記載のクリーニング方法において、

50

前記真空系は、  
 その内部で前記水素含有シリコン膜が基板に成膜されるチャンバーと、  
 前記チャンバーに接続される排気配管と、  
 前記排気配管を介して、前記チャンバーを排気する真空ポンプ  
 とを含み、  
 前記フッ化窒素ガスとは、前記チャンバーに導入され、  
 前記酸素ガスは、前記排気配管と前記真空ポンプとのうちの一方に導入される  
 クリーニング方法。

【請求項 17】

チャンバーと、

10

前記チャンバーの中に設けられ、基板を保持する基板ホルダーと、  
 前記チャンバーに水素化シリコンガスを導入する水素化シリコンガス供給系と、  
 前記チャンバーにフッ化窒素ガスを導入するフッ化窒素ガス供給系と、  
 前記チャンバーに酸素原子を含む酸素含有ガスを導入する酸素含有ガス供給系と、  
 前記チャンバーにプラズマを発生させるプラズマ発生装置  
 とを備え、

前記プラズマ発生装置と前記水素化シリコンガス供給系とは、前記チャンバーに前記水素化シリコンガスを導入した状態でプラズマを発生して水素とシリコンとを含有する水素含有シリコン膜を前記基板に成膜し、

前記プラズマ発生装置と前記フッ化窒素ガス供給系と前記酸素含有ガス供給系とは、前記フッ化窒素ガスと前記酸素含有ガスとを用いて前記チャンバーの内部をクリーニングする

20

CVD装置。

【請求項 18】

請求項 17 に記載の CVD 装置において、

更に、前記チャンバーの内壁面の温度である内壁面温度を測定する温度センサーを備え、

前記フッ化窒素ガス供給系は、前記フッ化窒素ガスの流量を調節するフッ化窒素ガス流量制御器を含み、

前記酸素含有ガス供給系は、前記酸素含有ガスの流量を調節する酸素含有ガス制御器を含み、

30

前記チャンバーの内部がクリーニングされている間、前記フッ化窒素ガス流量制御器と前記酸素含有ガス制御器とは、それぞれ、前記フッ化窒素ガスの流量と前記酸素含有ガスの流量とを、前記内壁面温度に応答して調節する

CVD装置。

【請求項 19】

請求項 17 に記載の CVD 装置において、

更に、前記チャンバーから排出される排出ガスの温度である排出ガス温度を測定する温度センサーを備え、

前記フッ化窒素ガス供給系は、前記フッ化窒素ガスの流量を調節するフッ化窒素ガス流量制御器を含み、

40

前記酸素含有ガス供給系は、前記酸素含有ガスの流量を調節する酸素含有ガス制御器を含み、

前記チャンバーの内部がクリーニングされている間、前記フッ化窒素ガス流量制御器と前記酸素含有ガス制御器とは、それぞれ、前記フッ化窒素ガスの流量と前記酸素含有ガスの流量とを、前記排出ガス温度に応答して調節する

CVD装置。

【請求項 20】

請求項 17 に記載の CVD 装置において、

更に、前記チャンバーから排出される排出ガスに含まれるアンモニアの濃度を測定する

50

アンモニア濃度センサーを備え、

前記フッ化窒素ガス供給系は、前記フッ化窒素ガスの流量を調節するフッ化窒素ガス流量制御器を含み、

前記酸素含有ガス供給系は、前記酸素含有ガスの流量を調節する酸素含有ガス制御器を含み、

前記チャンバーの内部がクリーニングされている間、前記フッ化窒素ガス流量制御器と前記酸素含有ガス制御器とは、それぞれ、前記フッ化窒素ガスの流量と前記酸素含有ガスの流量とを、前記濃度に応答して調節する

CVD装置。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

本発明は、半導体装置の製造方法、及び成膜装置に関し、特に、水素化シリコンガスを含む原料ガスを用いてシリコン膜を成膜した後に成膜が行われたチャンバーをクリーニングする技術に関する。

【背景技術】

【0002】

シリコン膜、及び窒化シリコン膜は、しばしば、水素化シリコンガスを原料ガスとして用いたプラズマCVD法 (Chemical Vapor Deposition) によって形成される。例えば、プラズマCVD法を用いたアモルファスシリコン膜の形成は、以下のようにして行われる。基板が載置されたチャンバーの中にシラン ( $\text{SiH}_4$ ) が導入され、チャンバーの内部でプラズマが発生される。プラズマの発生によってシランが分解され、基板の表面にアモルファスシリコン膜が堆積される。

20

【0003】

シリコン膜、又は窒化シリコン膜の成膜が終了した後には、チャンバーの内部に不所望に付着した膜を除去するクリーニングが行われる必要がある。チャンバークリーニングは、パーティクルの発生を抑制するために重要である。

【0004】

30

シリコン膜、又は窒化シリコン膜が成膜された後に行われるチャンバークリーニングとして最も広く使用されてきたのは、フルオロカーボンガスと酸素の混合ガスを用いてチャンバーの内面をクリーニングする技術である。フルオロカーボンガスに含まれているフッ素とシリコンとが反応することによってシリコンが除去される。残存するフルオロカーボンガスの炭素は、酸素と反応して気体である二酸化炭素となって排出される。このような技術は、例えば、特許文献1に開示されている。

【0005】

しかし、近年では、環境保護の観点から、温室効果ガスであるフルオロカーボンガスの代わりに、フッ化窒素を使用してチャンバーのクリーニングを行うことが検討されている。フッ化窒素としては、典型的には、3フッ化窒素 ( $\text{NF}_3$ ) が使用される。

【0006】

40

フッ化窒素を使用したチャンバークリーニング技術の一つの課題は、クリーニングの過程で、安定なケイフッ化アンモニウム ( $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ ) が、成膜が行われる真空系の内部に堆積し得ることである。水素化シリコンガスを用いたCVD法によって成膜されたシリコン膜、又は窒化シリコン膜は、多量の水素を含んでいる。シリコン膜、又は窒化シリコン膜が付着したチャンバーをフッ化窒素を用いてクリーニングする場合、チャンバー内に残存するシリコンと、そのシリコンに残存する水素と、フッ化窒素とが反応して、ケイフッ化アンモニウムが発生しやすい。常温で固体であるケイフッ化アンモニウムは、チャンバーや、チャンバーから排気する排気系統の内部に堆積し得る。従って、ケイフッ化アンモニウムの生成は、パーティクルの発生の原因となり得る上、チャンバーから排気する排気系統 (例えば、排気配管及び真空ポンプ) の閉塞の原因となりうる。このケイフッ化アンモニウムは、安定であるため、その除去が難しい。

50

## 【0007】

堆積したケイフッ化アンモニウムは、有害物質であるため、安全に処理される必要がある。特許文献2は、排気系統に、ケイフッ化アンモニウムを凝固することによってトラップする再凝固トラップを設ける技術を開示している。特許文献2に開示されている再凝固トラップは、CVD装置を停止することなく安全にケイフッ化アンモニウムを処理することを可能にする。しかし、特許文献2に開示された技術は、ケイフッ化アンモニウムの発生及び堆積を防止するためのものではない。

## 【0008】

ケイフッ化アンモニウムの真空系統の内部への堆積を抑制する技術、とりわけ、ケイフッ化アンモニウムの発生自体を抑制する技術の提供が望まれる。

10

【特許文献1】特開2001-131752号公報

【特許文献2】特開平11-200055号公報

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0009】

本発明の目的は、多量の水素を含むシリコン含有膜を成膜した後に、成膜が行われた真空系をクリーニングする過程において、ケイフッ化アンモニウムが真空系に堆積することを効果的に防止するクリーニング技術を提供することにある。

本発明の他の目的は、多量の水素を含むシリコン含有膜を成膜した後に真空系をクリーニングする過程において、ケイフッ化アンモニウムの発生を効果的に抑制する技術を提供することにある。

20

## 【課題を解決するための手段】

## 【0010】

以下に、【発明の実施の形態】で使用される番号・符号を用いて、課題を解決するための手段を説明する。これらの番号・符号は、【特許請求の範囲】の記載と【発明の実施の形態】の記載との対応関係を明らかにするために付加されている。但し、付加された番号・符号は、【特許請求の範囲】に記載されている発明の技術的範囲の解釈に用いてはならない。

## 【0011】

本発明によるクリーニング方法は、

30

水素原子とシリコンとを含有する水素含有シリコン膜がその内部で成膜される真空系(2、21、22)に、フッ化窒素ガスを導入するフッ化窒素ガス導入ステップと、

前記真空系(2、21、22)に酸素原子を含む酸素含有ガスを導入する酸素含有ガス導入ステップと、

前記フッ化窒素ガスと前記酸素含有ガスとを用いて前記真空系(2、21、22)をクリーニングするクリーニングステップとを備えている。

## 【0012】

酸素含有ガスの使用は、下記のメカニズムによりケイフッ化アンモニウムの生成を有効に抑制する。酸素含有ガスに含まれる酸素原子は、真空系(2、21、22)の内部に不所望に付着する付着物に含まれる水素原子と反応する。酸素原子と水素原子との反応は、フッ化窒素に含まれる窒素と水素とが反応してNH<sub>4</sub>基が生成されることを阻害する。NH<sub>4</sub>基の生成が阻害されるため、NH<sub>4</sub>基を構成するケイフッ化アンモニウムの生成が抑制される。

40

## 【0013】

典型的には、前記真空系(2、21、22)は、その内部で前記水素含有シリコン膜が基板(W)に成膜されるチャンバー(2)を含み、前記酸素含有ガスと前記フッ化窒素ガスとは、前記チャンバー(2)に導入される。

## 【0014】

前記フッ化窒素ガスと前記酸素含有ガスとは、別の配管(17a、18a)を介して前

50

記チャンバー(2)に導入されることが好適である。

【0015】

また、前記酸素含有ガスの一部と前記フッ化窒素ガスとは、第1配管を介して前記チャンバー(2)に導入され、前記酸素含有ガスの残部は、第2配管を介して前記チャンバー(2)に導入されることも好適である。

【0016】

前記酸素含有ガスとしては、典型的には、酸素ガスが使用される。

【0017】

前記水素含有シリコン膜の成膜が、水素化シリコンガスを原料ガスとして使用するCVD (Chemical Vapor Deposition) 法で行われる場合には、前記酸素含有ガスは、酸素以外の元素と酸素との化合物で形成され、且つ、前記水素化シリコンガスと反応しない酸素化合物ガスが使用されることが好適である。原料ガスとして使用される水素化シリコンガスと反応性が高い酸素ガスの代わりに、上記のような水素化シリコンガスと反応しない酸素化合物ガスが使用されることは、安全性の向上の観点から好適である。例えば、前記酸素含有ガスとして、酸化窒素ガス又は酸化炭素ガスが使用されることが好適である。

10

【0018】

ケイフッ化アンモニウムの生成をより抑制するためには、前記酸素含有ガスは、オゾンを含むことが好適である。オゾンは、シリコン含有膜に含まれる水素原子との反応性が高い。従って、オゾンの使用は、NH<sub>4</sub>基の生成を抑制し、結果としてケイフッ化アンモニウムの生成を抑制する。

20

【0019】

当該クリーニング方法は、

希ガスを前記チャンバー(2)に導入する希ガス導入ステップを更に備え、前記クリーニングステップは、前記フッ化窒素ガスと前記酸素含有ガスと前記希ガスとが前記チャンバー(2)に導入された状態で前記チャンバー(2)の中でプラズマを発生させるステップを含むことが好適である。前記酸素含有ガスから発生する酸素イオンは、クリーニングに使用されるプラズマを不安定にする。プラズマの生成を容易化する希ガスをチャンバー(2)に導入することは、酸素イオンに起因するプラズマの不安定化を有効に抑制する。

【0020】

前記クリーニングステップが行われている間、前記フッ化窒素ガス導入ステップと前記酸素含有ガス導入ステップとは、交互に行われることが好適である。酸素含有ガスの使用は、シリコンがエッチング速度が遅い酸化シリコンになる反応を誘起し、これにより、不所望な付着物の除去速度を低下させる。前記フッ化窒素ガス導入ステップと前記酸素含有ガス導入ステップとが、交互に行われることにより、ケイフッ化アンモニウムの生成を抑制しつつ、付着物の除去速度の低下を抑制できる。

30

【0021】

好適には、前記クリーニングステップの開始直後の第1期間における、前記酸素含有ガスが前記真空系(2、21、22)に供給される酸素含有ガス流量の、前記フッ化窒素ガスが前記真空系(2、21、22)に供給されるフッ化窒素ガス流量に対する比率R<sub>1</sub>は、前記第1期間に続く第2期間における、前記酸素含有ガス流量の前記フッ化窒素ガス流量に対する比率R<sub>2</sub>よりも大きくなるように調整される。クリーニングの開始直後の第1期間では、真空系(2、21、22)の温度が低くケイフッ化アンモニウムが生成しやすい。ケイフッ化アンモニウムの生成を抑制するために、第1期間では酸素含有ガス流量のフッ化窒素ガス流量に対する比率が増加される。一方、真空系(2、21、22)の温度が充分に上昇した後には、ケイフッ化アンモニウムが発生しにくい。ケイフッ化アンモニウムが発生しにくい第2期間では、不所望な付着物の除去速度を低下させるために、酸素含有ガス流量のフッ化窒素ガス流量に対する比率が減少される。従って、酸素含有ガス流量のフッ化窒素ガス流量に対する比率を上記のように制御することにより、ケイフッ化アンモニウムの生成を抑制しつつ、付着物の除去速度の低下を抑制できる。

40

【0022】

50

より好適には、前記第2期間の終了の後、前記クリーニングステップが終了するまでの第3期間における前記酸素含有ガス流量の前記フッ化窒素ガス流量に対する比率 $R_3$ は、前記比率 $R_2$ よりも大きくなるように調整される。クリーニングステップが終了する間際では、付着物が減少するため真空系(2、21、22)内の未反応のフッ化窒素の量が増加する。未反応のフッ化窒素の量の増加は、ケイフッ化アンモニウムの生成を促進する。前記クリーニングステップが終了する間際の第3期間において酸素含有ガス流量のフッ化窒素ガス流量に対する比率を増加することにより、ケイフッ化アンモニウムの生成を有効に抑制することができる。

【0023】

当該クリーニング方法が、更に、

10

前記クリーニングステップが行われている間に、前記チャンバー(2)の内壁面の温度である内壁面温度を測定するステップと、

前記内壁面温度に応答して、前記酸素含有ガスが前記真空系(2、21、22)に供給される酸素含有ガス流量と、前記フッ化窒素ガスが前記真空系(2、21、22)に供給されるフッ化窒素ガス流量とを制御するステップ

とを備えていることは、好適である。内壁面温度は、チャンバー(2)の内部におけるケイフッ化アンモニウムの生成のし易さの指標となる。従って、内壁面温度に応答した酸素含有ガス流量とフッ化窒素ガス流量との制御は、ケイフッ化アンモニウムの生成のし易さに応じて、適切に酸素含有ガス流量とフッ化窒素ガス流量とを制御することを可能にする。

20

【0024】

同様の理由により、当該クリーニング方法が、更に、

前記クリーニングステップが行われている間に、前記チャンバー(2)から排出される排出ガスの温度である排出ガス温度を測定するステップと、

前記排出ガス温度に応答して、前記酸素含有ガスが前記真空系(2、21、22)に供給される酸素含有ガス流量と、前記フッ化窒素ガスが前記真空系(2、21、22)に供給されるフッ化窒素ガス流量とを制御するステップ

とを備えていることは好適である。排出ガス温度は、チャンバー(2)の内部におけるケイフッ化アンモニウムの生成のし易さの指標となる。従って、排出ガス温度に応答した酸素含有ガス流量とフッ化窒素ガス流量との制御は、ケイフッ化アンモニウムの生成のし易さに応じて、適切に酸素含有ガス流量とフッ化窒素ガス流量とを制御することを可能にする。

30

【0025】

また、当該クリーニング方法が、更に、

前記クリーニングステップが行われている間に、前記チャンバー(2)から排出される排出ガスに含まれるアンモニアの濃度を測定するステップと、

前記濃度に応答して、前記酸素含有ガスが前記真空系(2、21、22)に供給される酸素含有ガス流量と、前記フッ化窒素ガスが前記真空系(2、21、22)に供給されるフッ化窒素ガス流量とを制御するステップ

とを備えていることは好適である。排出ガスに含まれるアンモニアの濃度は、チャンバー(2)の内部におけるケイフッ化アンモニウムの生成のし易さの指標となる。従って、排出ガスに含まれるアンモニアの濃度酸素含有ガス流量とフッ化窒素ガス流量との制御は、ケイフッ化アンモニウムの生成のし易さに応じて、適切に酸素含有ガス流量とフッ化窒素ガス流量とを制御することを可能にする。

40

【0026】

真空系(2、21、22)が、その内部で前記水素含有シリコン膜が基板(W)に成膜されるチャンバー(2)と、チャンバー(2)に接続される排気配管(21)と、排気配管(21)を介して、前記チャンバー(2)を排気する真空ポンプ(22)とを含む場合には、フッ化窒素ガスは、前記チャンバー(2)に導入され、酸素ガスは、排気配管(21)と真空ポンプ(22)とのうちの一方に導入されることが好適である。

50

## 【0027】

本発明によるCVD装置は、チャンバー(2)と、前記チャンバー(2)の中に設けられ、基板(W)を保持する基板ホルダー(3)と、前記チャンバー(2)に水素化シリコンガスを導入する水素化シリコンガス供給系(11、13、14)と、前記チャンバー(2)にフッ化窒素ガスを導入するフッ化窒素ガス供給系(17a、18a、19a)と、前記チャンバー(2)に酸素原子を含む酸素含有ガスを導入する酸素含有ガス供給系(17b、18b、19b)と、前記チャンバー(2)にプラズマを発生させるプラズマ発生装置(6、7、8)とを備えている。前記プラズマ発生装置(8)と前記水素化シリコンガス供給系(11、13、14)とは、前記チャンバー(2)に前記水素化シリコンガスを導入した状態でプラズマを発生して水素とシリコンとを含有する水素含有シリコン膜を前記基板(W)に成膜する。プラズマ発生装置(8)と前記フッ化窒素ガス供給系(17a、18a、19a)と前記酸素含有ガス供給系(17b、18b、19b)とは、前記フッ化窒素ガスと前記酸素含有ガスとを用いて前記チャンバー(2)の内部をクリーニングする。  
10

## 【0028】

水素含有シリコン膜の成膜の後に、チャンバー(2)の内部に不所望に付着した付着物に含まれる水素原子は、酸素含有ガスに含まれる酸素原子と反応する。水素原子と酸素原子との反応は、フッ化窒素に含まれる窒素と水素とが反応してNH<sub>4</sub>基が生成されることを阻害する。NH<sub>4</sub>基の生成が阻害されるため、NH<sub>4</sub>基を構成するケイフッ化アンモニウムの生成が抑制される。  
20

## 【0029】

当該CVD装置は、更に、前記チャンバー(2)の内壁面の温度である内壁面温度を測定する温度センサー(24)を備え、フッ化窒素ガス供給系(17a、18a、19a)は、前記フッ化窒素ガスの流量を調節するフッ化窒素ガス流量制御器(19a)を含み、酸素含有ガス供給系(17b、18b、19b)は、前記酸素含有ガスの流量を調節する酸素含有ガス制御器(19b)を含み、チャンバー(2)の内部がクリーニングされている間、前記フッ化窒素ガス流量制御器(19a)と前記酸素含有ガス制御器(19b)とは、それぞれ、前記フッ化窒素ガスの流量と前記酸素含有ガスの流量とを、前記内壁面温度に応答して調節することが好適である。内壁面温度に応答した酸素含有ガス流量とフッ化窒素ガス流量との制御は、ケイフッ化アンモニウムの生成のし易さに応じて、適切に酸素含有ガス流量とフッ化窒素ガス流量とを制御することを可能にする。  
30

## 【0030】

当該CVD装置が、前記チャンバー(2)から排出される排出ガスの温度である排出ガス温度を測定する温度センサー(25)を備えている場合には、前記フッ化窒素ガス流量制御器(19a)と前記酸素含有ガス制御器(19b)とは、それぞれ、前記フッ化窒素ガスの流量と前記酸素含有ガスの流量とを、前記排出ガス温度に応答して調節することが好適である。排出ガス温度に応答した酸素含有ガス流量とフッ化窒素ガス流量との制御は、ケイフッ化アンモニウムの生成のし易さに応じて、適切に酸素含有ガス流量とフッ化窒素ガス流量とを制御することを可能にする。

## 【0031】

当該CVD装置が、前記チャンバー(2)から排出される排出ガスに含まれるアンモニアの濃度を測定するアンモニア濃度センサー(26)を備えている場合には、前記フッ化窒素ガス流量制御器(19a)と前記酸素含有ガス制御器(19b)それぞれ、前記フッ化窒素ガスの流量と前記酸素含有ガスの流量とを、前記濃度に応答して調節することが好適である。排出ガスに含まれるアンモニアの濃度酸素含有ガス流量とフッ化窒素ガス流量との制御は、ケイフッ化アンモニウムの生成のし易さに応じて、適切に酸素含有ガス流量とフッ化窒素ガス流量とを制御することを可能にする。  
40

## 【発明の効果】

## 【0032】

本発明により、多量の水素を含むシリコン含有膜を成膜した後に、成膜が行われた真空  
50

系のクリーニングの過程において、ケイフッ化アンモニウムが真空系に堆積することをより効果的に防止するクリーニング技術が提供される。

また、本発明により、多量の水素を含むシリコン含有膜を成膜した後にチャンバークリーニングを行う過程において、ケイフッ化アンモニウムの発生を抑制する技術が提供される。

**【発明を実施するための最良の形態】**

**【0033】**

図1は、本発明によるCVD装置クリーニング方法の実施の一形態が適用されるCVD装置1を示している。CVD装置1は、基板Wの表面に、アモルファスシリコン膜、及び多結晶シリコン膜を成膜するための成膜装置である。以下において、アモルファスシリコン膜と多結晶シリコン膜とは、それらを区別する必要がない場合、シリコン膜と記載されることがある。  
10

**【0034】**

CVD装置1は、チャンバー2を備えている。チャンバー2の中には、基板Wを保持する基板ホルダー3が設けられる。基板ホルダー3は、基板Wを加熱するヒーター4と、接地されたヒーターカバー5とを含む。基板Wは、ヒーターカバー5によって支持される。

**【0035】**

チャンバー2の中には、基板ホルダー3に対向するラダー電極6が設けられている。ラダー電極6は、マッチングボックス7を介して高周波電源8に接続されている。ラダー電極6の背面側（基板Wの反対側）をカバーする電極カバー9が設けられている。  
20

**【0036】**

ラダー電極6をカバーする電極カバー9は、反応ガス導入管10に接続されている。反応ガス導入管10は、シランガス配管11及び水素ガス配管12に接続されている。シランガス配管11及び水素ガス配管12は、それぞれ、シランガス及び水素ガスを、反応ガス導入管10を介してチャンバー2に導入する。シランガス配管11には、導入バルブ13とマスフローコントローラ14とが挿入され、水素ガス配管12には、導入バルブ15とマスフローコントローラ16とが挿入されている。マスフローコントローラ14は、シランガスがチャンバー2に供給される流量を調節し、マスフローコントローラ16は、水素ガスがチャンバー2に供給される流量を調節する。  
30

**【0037】**

成膜されるシリコン膜に不純物をドープするために、反応ガス導入管10には、ジボラン（B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>）、ホスフィン（PH<sub>3</sub>）、アルシン（AsH<sub>3</sub>）を供給する配管（図示されない）が接続され得る。成膜されるシリコン膜の導電型に応じて、ジボラン（B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>）、ホスフィン（PH<sub>3</sub>）、及びアルシン（AsH<sub>3</sub>）が、必要に応じてチャンバー2に導入される。

**【0038】**

チャンバー2には、クリーニングガスを供給するクリーニングガス配管17が接続されている。クリーニングガスは、三フッ化窒素（NF<sub>3</sub>）と酸素ガス（O<sub>2</sub>）とを含む。後述されるように、酸素ガス（O<sub>2</sub>）がクリーニングガスに含まれていることは、ケイフッ化アンモニウムの生成を抑制するために重要である。クリーニングガス配管17には、導入バルブ18とマスフローコントローラ19とが挿入されている。マスフローコントローラ19は、クリーニングガスがチャンバー2に供給される流量を調節する。  
40

**【0039】**

チャンバー2は、排気配管21を介して真空ポンプ22に接続されている。真空ポンプ22は、チャンバー2を排気して、チャンバー2を所望の圧力に減圧する。

**【0040】**

CVD装置1は、制御装置20を更に備えている。制御装置20は、導入バルブ13、15、18、マスフローコントローラ14、16、19、及び高周波電源8を制御する。導入バルブ13、15、18の開閉、シランガス、水素ガス、及びクリーニングガスの流量の制御、及び高周波電源8によるプラズマの発生開始及び発生終了は、制御装置20の  
50

制御の下で行われる。

【0041】

シリコン膜の基板Wの表面への成膜は、プラズマCVD法によって行われる。制御装置20の制御の下、導入バルブ13、15が開かれる。導入バルブ13、15が開かれることにより、シリコン膜の原料となるシランガスがシランガス配管11からチャンバー2に導入され、水素ガスが水素ガス配管12からチャンバー2に導入される。アモルファスシリコン膜が成膜される場合には、水素ガス流量のシランガス流量に対する比が大きくされ、多結晶シリコン膜が成膜される場合には、水素ガス流量のシランガス流量に対する比が小さくされる。更に、ジボラン、ホスフィン及びアルシンが、必要に応じてチャンバー2に導入される。シランガスと水素ガスとがチャンバー2に導入された状態で、制御装置20の制御の下、高周波電源8は、高周波電力（RF電力）をラダー電極6に供給する。高周波電力がラダー電極6に供給されることにより、チャンバー2の内部ではプラズマが発生する。プラズマの発生によってシランが分解され、基板Wの表面には、シリコン膜が成長される。  
10

【0042】

シリコン膜が基板Wに成膜される過程では、必然的に、シリコンを主成分とする付着物がチャンバー2の内部に不所望に付着する。付着物は、基板Wに成膜されたシリコン膜と同様に、多くの水素原子を含む。アモルファスシリコン膜の成膜が行われる場合には、原料ガスに占める水素ガスの割合が大きいため、付着物に含まれる水素原子の量が大きい。

【0043】

この不所望の付着物を除去するために、シリコン膜の基板Wへの成膜の後、三フッ化窒素ガスと酸素ガスとを含むクリーニングガスを用いてチャンバー2のクリーニングが行われる。チャンバー2のクリーニングは、以下のように行われる。制御装置20によって導入バルブ18が開かれ、クリーニングガス（即ち、三フッ化窒素ガスと酸素ガスとの混合ガス）が、クリーニングガス配管17からチャンバー2に導入される。クリーニングガスが導入された状態で高周波電力がラダー電極6に供給され、プラズマがチャンバー2の内部に発生される。プラズマの発生により、三フッ化窒素からフッ素ラジカルが発生する。そのフッ素ラジカルが付着物のシリコンと反応することにより、不所望の付着物は、シリコンフッ化シリコンガスとなって外部に排出され、チャンバー2から除去される。  
20

【0044】

クリーニングガスに混入された酸素ガスは、付着物の除去の過程でケイフッ化アンモニウムが生成されることを有効に防止する。チャンバー2に導入された酸素ガスは、プラズマによってラジカル化され、チャンバー2の内部には酸素ラジカルが発生する。付着物に含まれる水素原子は、発生された酸素ラジカルと反応し、気相の水になってチャンバー2から排出される。付着物に含まれる水素原子が酸素ラジカルと反応することによって消費されるため、三フッ化窒素に含まれる窒素原子と水素原子との反応が起こりにくい。これは、NH<sub>4</sub>基の生成が阻害されることを意味する。NH<sub>4</sub>基の生成が阻害されることにより、NH<sub>4</sub>基を構成要素とするケイフッ化アンモニウムの生成が有効に抑制される。  
30

【0045】

チャンバー2に導入される三フッ化窒素ガスと酸素ガスとの比率は、基板Wに成膜される膜に含まれる水素原子の濃度に応じて調整されることが好ましい。酸素ラジカルと付着物のシリコンとの反応は、シリコンと比較してエッチングされにくい性質を有する酸化シリコンを生成させる。ゆえに、酸素ガスのチャンバー2への導入は、ケイフッ化アンモニウムの発生を効果的に防ぐ一方で、付着物のエッチングレートを低下させる。従って、三フッ化窒素ガスと酸素ガスとの比率は、付着物に含まれる水素原子の濃度に応じて、即ち、基板Wに成膜されるシリコン膜に含まれる水素原子の濃度に応じて定められることが好ましい。水素原子をより多く含むアモルファスシリコン膜が基板Wに成膜される場合、ケイフッ化アンモニウムの発生を抑制するために、酸素ガスの三フッ化窒素ガスに対する比率が増加される。一方、アモルファスシリコン膜に比べて少ない水素原子を含む多結晶シリコン膜が基板Wに成膜される場合、酸素ガスの三フッ化窒素ガスに対する比率が減少さ  
40  
50

れ、付着物のエッティングレートの不必要的減少が回避される。

【0046】

図2に示されているように、三フッ化窒素ガスと酸素ガスとが別にチャンバー2に導入されることは、三フッ化窒素ガスと酸素ガスとの比率の調整を容易にするために好適である。この場合、三フッ化窒素ガスを供給する三フッ化窒素配管17aがチャンバー2に接続され、酸素ガスを供給する酸素ガス配管17bがチャンバー2に接続される。三フッ化窒素配管17aには、三フッ化窒素ガスの流量を制御するマスフローコントローラ19aと導入バルブ18aとが挿入され、酸素ガス配管17bには、酸素ガスの流量を制御するマスフローコントローラ19bと導入バルブ18bとが挿入される。導入バルブ18a、18b、マスフローコントローラ19a、19bは、制御装置20に接続され、制御装置20によって制御される。アモルファスシリコン膜の成膜が行われるときには、マスフローコントローラ19a、19bは、制御装置20の制御の下、酸素ガスの流量の三フッ化窒素ガスに対する比率(酸素比率)が大きくなるように、三フッ化窒素ガス及び酸素ガスの流量を調節する。逆に、多結晶シリコン膜の成膜が行われるときには、マスフローコントローラ19a、19bは、アモルファスシリコン膜の成膜が行われるときの酸素比率と比較して、酸素比率が少なくなるように、三フッ化窒素ガス及び酸素ガスの流量を調整する。

10

【0047】

また、図3に示されているように、三フッ化窒素ガスと酸素ガスとを含むクリーニングガスとは別に、酸素ガスがチャンバー2に導入されることが好適である。この場合、酸素ガスを供給する酸素ガス配管17bがチャンバー2に追加的に接続され、酸素ガス配管17bには酸素ガスの流量を制御するマスフローコントローラ19bと、導入バルブ18bが挿入される。導入バルブ18b、マスフローコントローラ19bは、制御装置20に接続され、制御装置20によって制御される。このような構成は、水素原子を含む濃度が異なるシリコン膜を同一のチャンバー2で形成する場合に便利である。水素原子を高い濃度で含むアモルファスシリコン膜が成膜された後にチャンバー2がクリーニングされる場合には、導入バルブ18bが開かれ、更に、マスフローコントローラ19bが動作されて、酸素ガスの流量が大きくされる。一方、水素原子を低い濃度で含む多結晶シリコン膜が成膜された後にチャンバー2がクリーニングされる場合には、導入バルブ18bが閉じられる。これにより、少ない流量の酸素ガスしか必要としない場合には、マスフローコントローラ19bの制御が不要になる。

20

30

【0048】

図1乃至図3のいずれの構成においても、酸素ガスの代わりに、シランガスと反応しない酸素化合物のガスが使用されることが好適である。酸素ガスは、シランのような水素化シリコンと反応しやすい。従って、チャンバー2の内部に誤ってシランガスが残留している状態で、酸素ガスがチャンバー2に導入されると、酸素ガスとシランガスとの急激な反応が不所望に発生し得る。酸素ガスの代わりに、反応性が低い酸素化合物のガスが使用されることは、CVD装置1の安全性の向上に有効である。酸素化合物のガスとしては、NO、NO<sub>2</sub>のような酸化窒素ガス、及びCO、CO<sub>2</sub>のような酸化炭素ガスが使用され得る。

40

【0049】

図4に示されているように、酸素ガスが、酸素化合物ガスと三フッ化窒素ガスとを含むクリーニングガスとは別にチャンバー2に導入されることも好適である。

【0050】

図5に示されているように、酸素ガスが流される酸素ガス配管17bにオゾン発生器23が設けられ、オゾン発生器23によってオゾンがチャンバー2に導入されることは、ケイフッ化アンモニウムの発生を抑制するために有効である。酸素ガスよりも反応性が高いオゾンは、水素原子と反応しやすい。従って、オゾンのチャンバー2への導入は、NH<sub>4</sub>基の発生を抑制し、従って、ケイフッ化アンモニウムの発生を有効に抑制する。更に、オゾンの使用は、クリーニングのときにプラズマを発生することを不要化する点でも好まし

50

い。

【0051】

希ガスのチャンバー2への導入は、酸素ガスの導入によるプラズマの不安定化を有効に防止する点で好ましい。希ガスとしては、典型的には、アルゴンガスが使用され得る。酸素ガスからは、負イオンである酸素イオンが発生する。負イオンの発生は、プラズマの不安定化を招く。しかし、プラズマを発生しやすく性質を有する希ガスをチャンバー2に導入することにより、プラズマを安定化することができる。希ガスは、図6に示されているように、クリーニングガスに混合されてチャンバー2に供給されることが可能であり、別の配管を介してチャンバー2に供給されることが可能である。

【0052】

10

図2を参照して、CVD装置1が、三フッ化窒素ガスと酸素ガスとを別の配管からチャンバー2に導入することができる構成を有している場合、三フッ化窒素ガスの供給と酸素ガスの供給とは、クリーニングの間、交互に行われることが好適である。既述のように、酸素ガスのチャンバー2への導入は、付着物のエッチングレートを低下させる。従って、酸素ガスのチャンバー2への導入は必要最小限にとどめられることが好適である。三フッ化窒素ガスと酸素ガスとを交互に供給することは、酸素ガスのチャンバー2への導入は必要最小限にとどめることができる点で好適である。

【0053】

20

より具体的には、以下の手順により、クリーニングが行われる。制御装置20の制御の下、三フッ化窒素ガスの供給が停止され、且つ、酸素ガスがチャンバー2に供給されている状態でプラズマが発生され、付着物の表面部が酸素ガスから発生された酸素ラジカルによって処理される。酸素ラジカルによる処理により、表面部に含まれる水素原子が酸素ラジカルとの反応によって除去される。続いて、制御装置20の制御の下、酸素ガスのチャンバー2への供給が停止され、三フッ化窒素ガスの供給が開始される。付着物の表面部に残存するシリコン（及び酸化シリコン）が、三フッ化窒素から発生されたフッ素ラジカルによって処理されて除去される。表面部のシリコンが除去されることにより、水素原子を多く含む部分が露出される。以下同様に、酸素ガスの供給と三フッ化窒素ガスの供給とが交互に行われ、チャンバー2のクリーニングが進行される。

【0054】

30

図5を参照して、クリーニングの間に、三フッ化窒素ガスの供給とオゾンガスの供給とが交互に行われることも、同様の理由によって好適である。

【0055】

40

図2を参照して、CVD装置1が、三フッ化窒素ガスと酸素ガスとを別の配管からチャンバー2に導入することができる構成を有している場合、クリーニングの途中で、酸素ガスと三フッ化窒素ガスの流量が、下記のように調節されることが好適である。クリーニング開始直後の第1期間では、酸素ガスの三フッ化窒素ガスに対する比率 $R_{O_2/NF_3}$ が高くされ、第1期間に続く第2期間では、比率 $R_{O_2/NF_3}$ が低くされ、第2期間の終了の後、クリーニングが終了するまでの第3期間では、比率 $R_{O_2/NF_3}$ が高くされる。ここで、比率 $R_{O_2/NF_3}$ は、酸素ガスの流量 $[O_2]$ 、三フッ化窒素ガスの流量 $[NF_3]$ を用いて、下記式：

$$R_{O_2/NF_3} = [O_2] / [NF_3],$$

で定義される値である。言い換えれば、クリーニング開始直後の第1期間、第1期間に続く第2期間、及びクリーニングの終了間際の第3期間における比率 $R_{O_2/NF_3}$ をそれぞれ、 $R_1$ 、 $R_2$ 、及び $R_3$ とすると、酸素ガスと三フッ化窒素ガスの流量は、下記式：

$$R_1 > R_2,$$

$$R_3 > R_2$$

を満足するように制御されることが好適である。

【0056】

50

酸素ガスと三フッ化窒素ガスとの流量を上記のように制御することは、ケイフッ化アンモニウムの発生を有効に抑制しながら、付着物の除去の速度の低下を抑制できる点で有効

である。その理由は以下のとおりである。クリーニング開始直後の第1期間では、チャンバー2の内部の温度が低い。ケイフッ化アンモニウムは、温度が低いときに生成しやすいから、クリーニング開始直後の第1期間においては、ケイフッ化アンモニウムの生成を抑制するために、酸素ガスの三フッ化窒素ガスに対する比率 $R_{2/NF_3}$ が高くされる。チャンバー2の内部の温度が充分に高くなると、ケイフッ化アンモニウムが生成しにくくなる。そこで、第1期間に続く第2期間では、付着物の除去の速度を増加するために、酸素ガスの三フッ化窒素ガスに対する比率 $R_{2/NF_3}$ が低くされる。付着物の除去が進行してクリーニングの終了が近づくと、未反応の三フッ化窒素の量が増大する。未反応の三フッ化窒素の量が増大すると、ケイフッ化アンモニウムが生成しやすくなる。そこで、クリーニングの終了間際の第3期間では、ケイフッ化アンモニウムの生成を抑制するために、酸素ガスの三フッ化窒素ガスに対する比率 $R_{2/NF_3}$ が高くされる。  
10

#### 【0057】

図7に示されているように、チャンバー2の内壁面の温度に応答して酸素ガスと三フッ化窒素ガスの流量を制御することにより、上記の制御を自動的に行うことが可能である。チャンバー2の内壁面には、複数の箇所に温度センサー24が設けられる。温度センサー24は、制御装置20に接続される。制御装置20は、温度センサー24によって計測されたチャンバー2の内壁面の温度に応答してマスフローコントローラ19a、19bを制御する。

#### 【0058】

より詳細には、制御装置20は、以下のようにして酸素ガスの三フッ化窒素ガスに対する比率を制御する。クリーニングが開始された直後では、制御装置20は、マスフローコントローラ19a、19bを制御して、酸素ガスの三フッ化窒素ガスに対する比率を、比較的に高い $R_1$ になるように調整する。温度センサー24によって計測されたチャンバー2の内壁面の温度が、所定の温度よりも高くなると、酸素ガスの三フッ化窒素ガスに対する比率を、 $R_1$ よりも小さい $R_2$ に切り替える。付着物のシリコンとフッ素ラジカルとの反応は発熱反応であるから、クリーニングが進行して付着物の除去が部分的に完了すると、付着物の除去が完了した部分では、内壁面の温度が低下し始める。温度センサー24のうち、所定数の温度センサー24が内壁面の温度の低下の開始を検知すると、制御装置20は、酸素ガスの三フッ化窒素ガスに対する比率を、 $R_2$ よりも大きい $R_3$ に切り替える。これにより、上記の制御を自動的に行うことができる。  
20  
30

#### 【0059】

図8に示されているように、チャンバー2の内壁面の温度の代わりに、チャンバー2から排気される排気ガスの温度に応答して酸素ガスと三フッ化窒素ガスの流量を制御することが可能である。排気ガスの温度はチャンバー2の平均的な温度を示しているから、排気ガスの温度は、チャンバー2の内壁面の温度の代わりに使用可能である。この場合、図8に示されているように、チャンバー2の内壁面に温度センサー24が設けられる代わりに、排気ガスの温度を計測する排気ガス温度センサー25が排気配管21に設けられる。温度センサー25は制御装置20に接続される。

#### 【0060】

図8のCVD装置1は、下記のようにして酸素ガスと三フッ化窒素ガスの流量を制御する。クリーニングが開始された直後では、制御装置20は、マスフローコントローラ19a、19bを制御して、酸素ガスの三フッ化窒素ガスに対する比率を、比較的に高い $R_1$ になるように調整する。温度センサー25によって計測された排気ガスの温度が、所定の温度よりも高くなると、酸素ガスの三フッ化窒素ガスに対する比率を、 $R_1$ よりも小さい $R_2$ に切り替える。続いて、温度センサー25によって排気ガスの温度低下の開始を検知すると、制御装置20は、酸素ガスの三フッ化窒素ガスに対する比率を、 $R_2$ よりも大きい $R_3$ に切り替える。これにより、上記の制御を自動的に行うことができる。  
40

#### 【0061】

排気ガスの温度に応答した酸素ガスと三フッ化窒素ガスの流量の制御は、チャンバー2の内壁面の温度に応答した制御と比較して、ノイズによる外乱を受けにくいため好適であ  
50

る。チャンバー2の内壁面に設けられる温度センサー24は、プラズマの発生に伴って生じるノイズを拾いやすい。一方、排気配管21に設けられる温度センサー25は、プラズマに曝されないため、ノイズを拾いにくい。従って、排気ガスの温度を計測する温度センサー25を用いた酸素ガスと三フッ化窒素ガスの流量の制御は、ノイズによる影響を受けていく。

#### 【0062】

図9に示されているように、排気ガスの温度の代わりに、排気ガスに含まれるアンモニア( $\text{NH}_3$ )の濃度に応答して酸素ガスと三フッ化窒素ガスの流量を制御することが可能である。この場合、排気ガスのアンモニア濃度を計測する温度センサー26が排気配管21に設けられる。温度センサー26は、制御装置20に接続される。制御装置20は、アンモニア濃度に応答して酸素ガスと三フッ化窒素ガスの流量を制御する。  
10

#### 【0063】

排気ガスのアンモニア濃度に応答して酸素ガスと三フッ化窒素ガスの流量を制御することにより、付着物の除去の速度が不必要に低下することを防ぎつつ、ケイフッ化アンモニウムの発生を有効に抑制することができる。排気ガスのアンモニア濃度は、ケイフッ化アンモニウムの発生のしやすさを示している。排気ガスのアンモニア濃度が高いことは、チャンバー2の内部が、ケイフッ化アンモニウムが発生しやすい状態にあることを示している。そこで、排気ガスのアンモニア濃度が規定値より高い場合には、制御装置20は、酸素ガスをチャンバー2の内部に導入することにより、ケイフッ化アンモニウムの発生を抑制する。排気ガスのアンモニア濃度が規定値より低い場合には、制御装置20は、チャンバー2への酸素ガスの供給を停止して、付着物を除去する速度を増加させる。  
20

#### 【0064】

酸素ガスは、チャンバー2に導入される代わりに、排気配管21に導入されることが好適であり(図10参照)、真空ポンプ22に導入されることが好適である(図11参照)。ケイフッ化アンモニウムの堆積は、真空ポンプ22の内部で発生することが最も重大である。真空ポンプ22の内部にケイフッ化アンモニウムが堆積すると、真空ポンプ22が閉塞する可能性がある。更に、チャンバー2に酸素ガスを導入することは、酸素ガスが不所望にチャンバー2の内部に残存し、チャンバー2で成膜されるシリコン膜の膜質に影響を及ぼす可能性が否定できない。排気配管21又は真空ポンプ22に酸素ガスが導入されることにより、これらの問題を回避することができる。  
30

#### 【0065】

より具体的には、図10に示されているように、チャンバー2と真空ポンプ22との間に介設される排気配管21に酸素ガス配管27が接続され、酸素ガス配管27を介して酸素ガスが導入されることが好適である。酸素ガス配管27には、導入バルブ28が挿入される。導入バルブ28は、制御装置20による制御の下、クリーニングが行われるときに開かれる。

#### 【0066】

同様に、図11に示されているように、真空ポンプ22に酸素ガス配管29が接続され、酸素ガス配管29を介して酸素ガスが真空ポンプ22に導入されることが好適である。酸素ガス配管29には、導入バルブ30が挿入される。導入バルブ30は、制御装置20による制御の下、クリーニングが行われるときに開かれる。  
40

#### 【0067】

本発明によるクリーニング方法は、上記の実施の形態に限定されると解釈されてはならない。特に、図6乃至図11に示された構成において、酸素ガスの代わりに、水素化シリコンガスと反応しない酸素化合物のガス(例えば、 $\text{NO}$ 、 $\text{NO}_2$ のような酸化窒素ガス、及び $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$ のような酸化炭素ガス)が使用され得ることに留意されるべきである。

#### 【0068】

更に、本発明によるクリーニング方法は、アモルファスシリコン膜及び多結晶シリコン膜以外の、水素原子を多く含むシリコン化合物の膜が成膜されたチャンバーのクリーニングに適用され得ることに留意されるべきである。例えば、窒化シリコン膜は、一般に、水  
50

素原子を多く含む。従って、本発明によるクリーニング方法は、窒化シリコン膜が成膜されるチャンバーのクリーニングに適用可能である。

【図面の簡単な説明】

【0069】

【図1】図1は、本発明によるクリーニング方法の実施の一形態が適用されるCVD装置を示す。

【図2】図2は、本実施の一形態において、三フッ化窒素ガスと酸素ガスとを別々にチャンバーに導入するためのCVD装置の構成を示す。

【図3】図3は、本実施の形態において、酸素ガスと、三フッ化窒素ガスと酸素ガスとが混合されたクリーニングガスとを別々にチャンバーに導入するためのCVD装置の構成を示す。 10

【図4】図4は、本実施の形態において、酸素ガスと、三フッ化窒素ガスと酸素化合物ガスとが混合されたクリーニングガスとを別々にチャンバーに導入するためのCVD装置の構成を示す。

【図5】図5は、本実施の形態において、オゾンをチャンバーに導入するためのCVD装置の構成を示す。

【図6】図6は、本実施の形態において、アルゴンガスをチャンバーに導入するためのCVD装置の構成を示す。

【図7】図7は、本実施の形態において、チャンバーの内壁面の温度に応答して三フッ化窒素ガスと酸素ガスとの流量を制御するCVD装置の構成を示す。 20

【図8】図8は、本実施の形態において、チャンバーから排出される排出ガスの温度に応答して三フッ化窒素ガスと酸素ガスとの流量を制御するCVD装置の構成を示す。

【図9】図9は、本実施の形態において、チャンバーから排出される排出ガスのアンモニア濃度に応答して三フッ化窒素ガスと酸素ガスとの流量を制御するCVD装置の構成を示す。

【図10】図10は、本実施の形態において、チャンバーに接続された排気配管に酸素ガスを導入するCVD装置の構成を示す。

【図11】図11は、本実施の形態において、チャンバーに接続された真空ポンプに酸素ガスを導入するCVD装置の構成を示す。

【符号の説明】

【0070】

1 : CVD装置

2 : チャンバー

3 : 基板ホルダー

4 : ヒーター

5 : ヒーターカバー

6 : ラダー電極

7 : マッチングボックス

8 : 高周波電源

9 : 電極カバー

10 : 反応ガス導入管

11 : シランガス配管

12 : 水素ガス配管

17 : クリーニングガス配管

17a : 三フッ化窒素ガス配管

17b : 酸素ガス配管

13、15、18、18a、18b : 導入バルブ

14、16、19、19a、19b : マスフローコントローラ

20 : 制御装置

21 : 排気配管

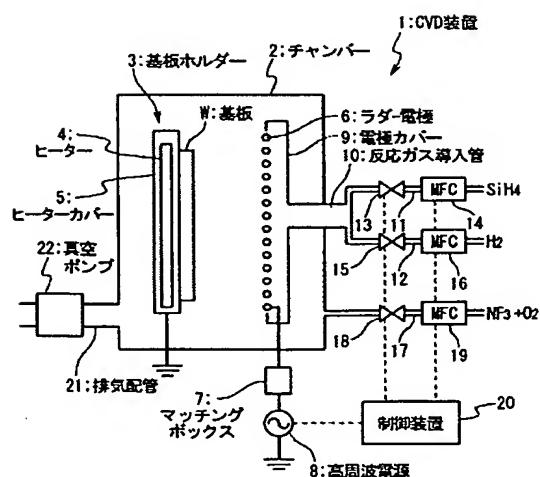
30

40

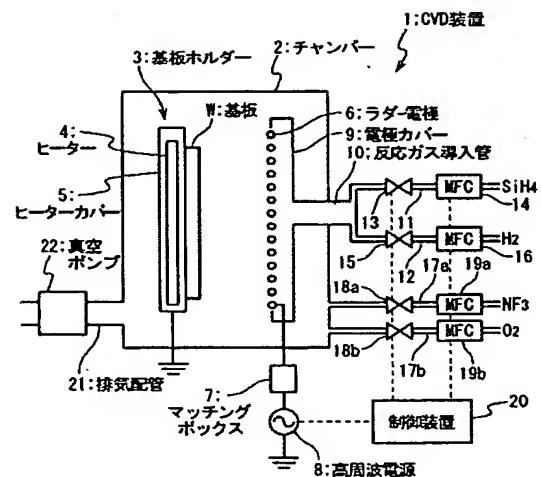
50

22: 真空ポンプ  
 23: オゾン発生器  
 24、25: 温度センサー  
 26: アンモニア濃度センサー  
 27、29: 酸素ガス配管  
 28、30: 導入バルブ

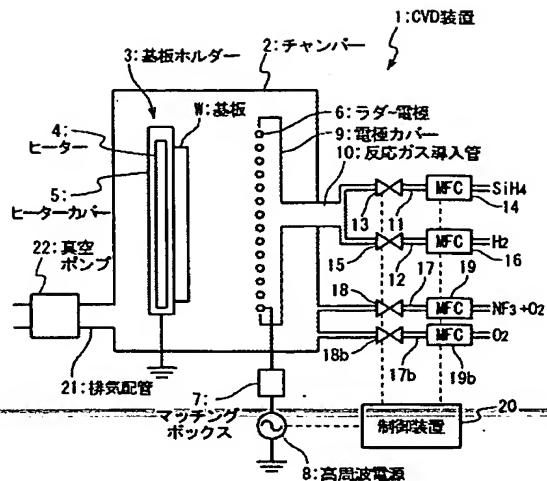
【図1】



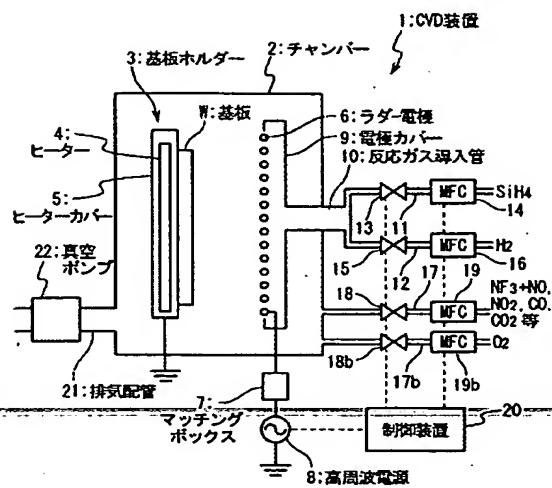
【図2】



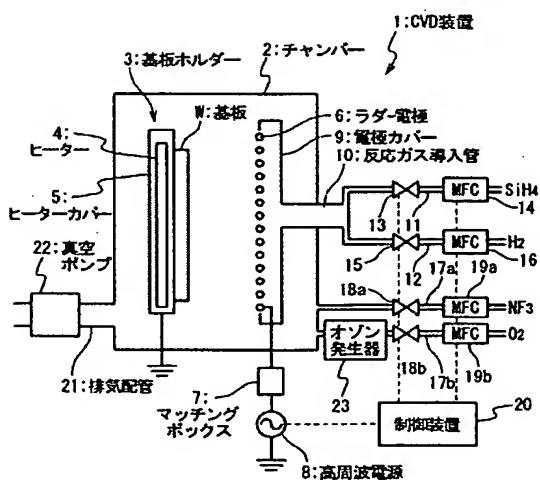
【図3】



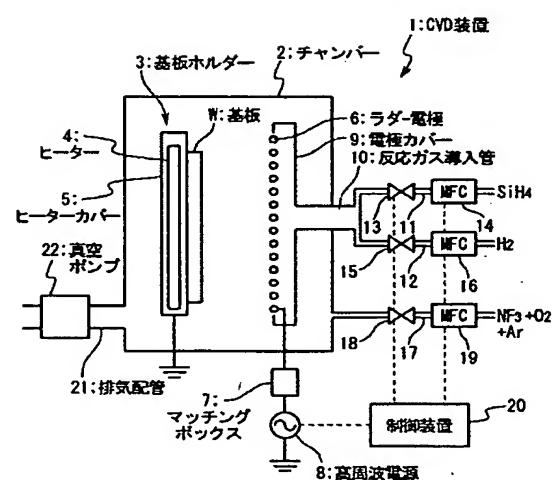
【図4】



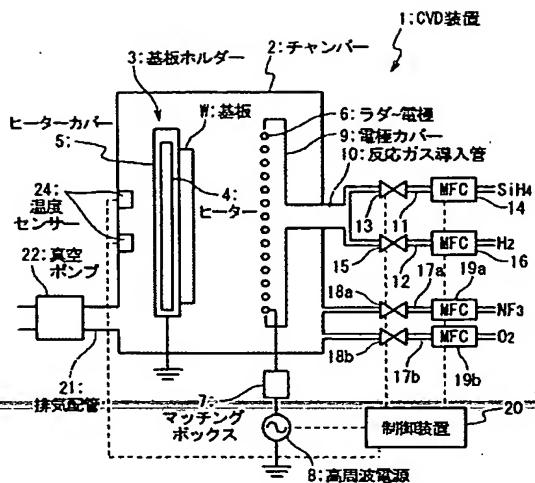
【図5】



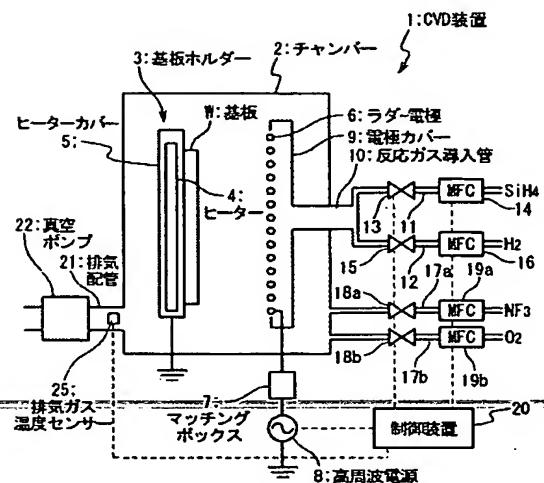
【図6】



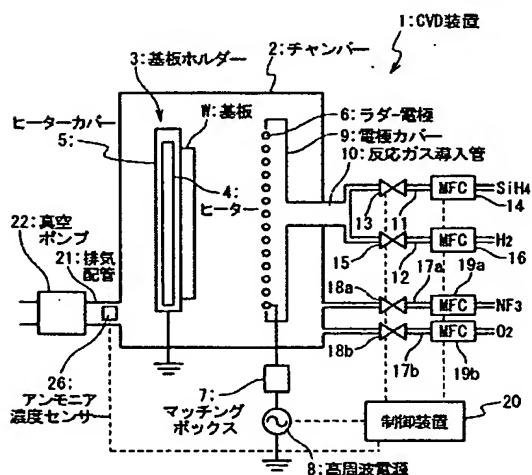
【図 7】



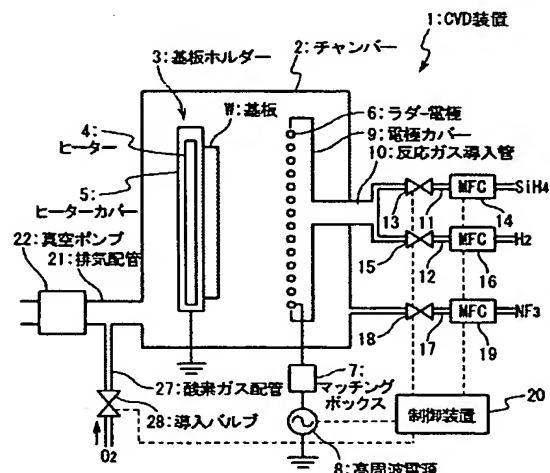
【図 8】



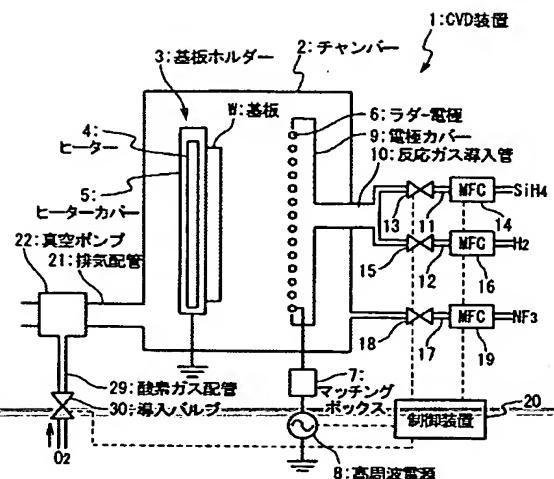
【図 9】



【図 10】



【図11】



## フロントページの続き

(72)発明者 山下 晃弘

長崎県長崎市深堀町五丁目717番1号 三菱重工業株式会社長崎研究所内

(72)発明者 笹川 英四郎

長崎県長崎市飽の浦町1番1号 三菱重工業株式会社長崎造船所内

(72)発明者 上野 茂一

長崎県長崎市飽の浦町1番1号 三菱重工業株式会社長崎造船所内

F ターム(参考) 4K030 AA06 BA30 BA31 DA06 EA03 FA03 JA05 JA06 JA10 KA39

LA15

SF004 AA15 BA06 BA19 BD04 CA02 DA00 DA17 DA26 DA27 DB01

EA34

SF045 AA08 AB03 AB04 AC01 AC19 BB15 EB06 EH04

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**